



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nl gungsschrift
⑩ DE 44 27 199 A 1

⑳ Aktenzeich n: P 44 27 199.9
㉑ Anmeldetag: 1. 8. 94
㉒ Offenlegungstag: 8. 2. 98

㉓ Int. Cl.⁶:
C 07 D 213/62
C 07 D 405/12
C 07 D 405/14
C 07 D 409/14
C 07 D 417/14
C 07 F 19/00
C 07 F 7/08
C 09 K 19/34
G 02 F 1/13

DE 44 27 199 A 1

// C07D 213/89,213/64,213/61,213/80,213/48 (C07D 405/12,307:12,213:62)C07D 405/14 (C07D 247:00,225:02)
C07F 9/58,1/02, G09G 3/36

㉔ Anmelder:
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

㉕ Erfinder:
Manero, Javier, Dr., 65931 Frankfurt, DE; Fuss,
Robert Walter, Dr., 65779 Kelkheim, DE; Hornung,
Barbara, 63594 Hasselroth, DE

㉖ 3,4-Difluorpyridine und ihre Verwendung in flüssigkristallinen Mischungen

㉗ 3,4-Difluorpyridin-Derivat der Formel (I)



in der die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

die Gruppe B ist



R¹, R² sind beispielsweise Alkylreste mit 1 bis 20 C-Atomen;
M¹, M², M³, M⁴, M⁵, M⁶ sind beispielsweise -O-, -CO-O-,
-O-CO-, oder eine Einfachbindung;

A¹, A², A³, A⁴ sind beispielsweise 1,4-Phenylen, Pyrimidin-
2,5-diyl oder trans-1,4-Cyclohexylen und

a, b, c, d, e, f, g, h, i, k sind null oder eins.

Die Verbindungen der Formel (I) sind in reinem Zustand
farblos und bilden im allgemeinen flüssigkristalline Meso-
phasen in einem für die elektrooptische Verwendung günstig
gelegenen Temperaturbereich. Chemisch, thermisch und
gegen Licht sind sie stabil.

DE 44 27 199 A 1

Beschreibung

Neben nematisch n und cholesterischen Flüssigkeiten wird n in jüngerer Zeit auch optisch aktiv geneigt smektisch (ferroelektrische) Flüssigkristall in kommerziellen Displayvorrichtungen verwendet.

Clark und Lagerwall konnten zeigen, daß der Einsatz ferroelektrischer Flüssigkristalle (FLC) in sehr dünnen Zellen zu optoelektrischen Schalt- oder Anzeigeelementen führt, die im Vergleich zu den herkömmlichen TN ("twisted nematic")-Zellen um bis zu einem Faktor 1000 schnellere Schaltzeiten haben (siehe z. B. EP-A 0 032 362). Aufgrund dieser und anderer günstiger Eigenschaften, z. B. der bistabilen Schaltmöglichkeit und des nahezu blickwinkelunabhängigen Kontrasts, sind FLCs grundsätzlich für Anwendungsgebiete wie Computerdisplays gut geeignet.

Für die Verwendung von FLCs in elektrooptischen oder vollständig optischen Bauelementen benötigt man entweder Verbindungen, die geneigte bzw. orthogonale smektische Phasen ausbilden und selbst optisch aktiv sind, oder man kann durch Dotierung von Verbindungen, die zwar solche smektischen Phasen ausbilden, selbst aber nicht optisch aktiv sind, mit optisch aktiven Verbindungen ferroelektrische smektische Phasen induzieren. Die gewünschte Phase soll dabei über einen möglichst großen Temperaturbereich stabil sein.

Zur Erzielung eines guten Kontrastverhältnisses in elektrooptischen Bauelementen ist eine einheitliche planare Orientierung der Flüssigkristalle nötig. Eine gute Orientierung in der S_A und S^*_C -Phase läßt sich z. B. erreichen, wenn die Phasenfolge der Flüssigkristallmischung mit abnehmender Temperatur lautet:

Isotrop $\rightarrow N^* \rightarrow S_A \rightarrow S^*_C$

Voraussetzung ist, daß der Pitch (Ganghöhe der Helix) in der N^* -Phase sehr groß (größer 10 μm) oder, noch besser, völlig kompensiert ist (siehe z. B. T. Matsumoto et al., p. 468—470, Proc. of the 6th Int. Display Research Conf., Japan Display, Sept. 30 — Okto. 2, Tokyo, Japan; M. Murakami et al., ibid. S. 344 — S. 347). Dies erreicht man, z. B. indem man zu der chiralen Flüssigkristallmischung, die in der N^* -Phase z. B. eine linksdrehende Helix aufweist, einen oder mehrere optisch aktive Dotierstoffe, die eine rechtsdrehende Helix induzieren, in solchen Mengen hinzugibt, daß die Helix kompensiert wird.

Für die Verwendung des SSFLCD-Effektes (Surface Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal Display) von Clark und Lagerwall zur einheitlichen, planaren Orientierung ist ferner Voraussetzung, daß der Pitch in der smektischen C^* -Phase wesentlich größer ist als die Dicke des Anzeigeelementes (Mol. Cryst. Liq. Cryst. 94 (1983) 213-134 und 114 (1984) 151-187). Dies erreicht man, wie im Fall des cholesterischen Pitches, durch Verwendung von Dotierstoffen mit entgegengesetztem Drehsinn der Helix.

Die optische Schaltzeit τ [µs] ferroelektrischer Flüssigkristallsysteme, die möglichst kurz sein soll, hängt von der Rotationsviskosität des Systems γ [mPas], der spontanen Polarisation P_s [nC/cm²] und der elektrischen Feldstärke E [V/m] ab nach der Beziehung

$$\tau = \frac{\gamma}{P_s \cdot E}$$

Da die Feldstärke E durch den Elektrodenabstand im elektrooptischen Bauteil und durch die angelegte Spannung festgelegt ist, muß das ferroelektrische Anzeigemedium niedrigviskos sein und eine hohe spontane Polarisation aufweisen, damit eine kurze Schaltzeit erreicht wird.

Schließlich wird neben thermischer, chemischer und photochemischer Stabilität eine kleine optische Anisotropie Δn , vorzugsweise $\approx 0,13$, und eine geringe positive oder vorzugsweise negative dielektrische Anisotropie $\Delta \epsilon$ verlangt (siehe z. B. S. T. Lagerwall et al., "Ferroelectric Liquid Crystals for Displays" SID Symposium, Oct. Meeting 1985, San Diego, Ca, USA).

Die Gesamtheit dieser Forderungen ist nur mit Mischungen aus mehreren Komponenten zu erfüllen. Als Basis (oder Matrix) dienen dabei bevorzugt Verbindungen, die möglichst selbst bereits die gewünschte Phasenfolge $I \rightarrow N \rightarrow S_A \rightarrow S_C$ aufweisen. Weitere Komponenten der Mischung werden oftmals zur Schmelzpunktserniedrigung und zur Verbreiterung der S_C - und meist auch N -Phase, zum Induzieren der optischen Aktivität, zur Pitch-Kompensation und zur Anpassung der optischen und dielektrischen Anisotropie zugesetzt, wobei aber beispielsweise die Rotationsviskosität möglichst nicht vergrößert werden soll.

Ferroelektrische Flüssigkristallanzeigen lassen sich auch durch Nutzung des DHF (Distorted Helix Formation)-Effektes oder des PSFLCD-Effektes (Pitch Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal Display, auch SBF = Short pitch Bistable Ferroelectric Effekt genannt) betreiben. Der DHF-Effekt wurde von B. I. Ostrovski in Advances in Liquid Crystal Research and Applications, Oxford/Budapest 1980, 469 ff. beschrieben, der PSFLCD-Effekt ist in DE-A 39 20 625 bzw. EP-A 0 405 346 beschrieben. Zur Nutzung dieser Effekte wird im Gegensatz zum SSFLCD-Effekt ein flüssigkristallines Material mit einem kurzen S_C -Pitch benötigt.

2-Fluorpyridine und 3-Fluorpyridine zur Verwendung in ferroelektrischen Flüssigkristallmischungen sind aus WO 92/11241 bzw. EP-A 0 573 878 bekannt.

Da die Entwicklung, insbesondere von ferroelektrischen Flüssigkristallmischung n, jedoch noch in keiner Weise als abgeschlossen betrachtet werden kann, sind die Hersteller von Displays nach wie vor an den unterschiedlichsten Komponenten für Mischungen interessiert. Dieses u. a. auch deshalb, weil erst das Zusammenwirken der flüssigkristallinen Mischungen mit den einzelnen Bauteilen der Anzeigevorrichtung bzw. der Zellen (z. B.

der Orientierungsschicht) Rückschlüsse auf die Qualität auch der flüssigkristallinen Mischungen zuläßt.

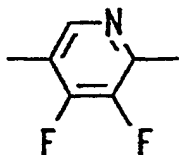
Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, neue Verbindungen bereitzustellen, die in flüssigkristallinen Mischungen geeignet sind, das Eigenschaftsprofil dieser Mischungen zu verbessern.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß 3,4-Difluorpyridin-Derivate der Form I (I) in besonderer Weise zum Einsatz in Flüssigkristallmischungen geeignet sind.


Gegenstand der Erfindung sind daher Verbindungen der Formel (I),



in der die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:
die Gruppe B ist

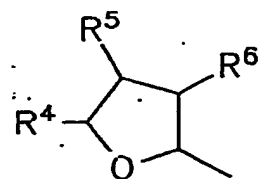
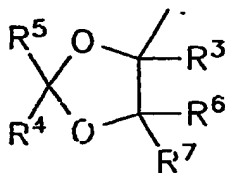
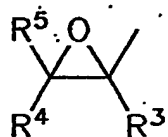


R^1, R^2 sind gleich oder verschieden Wasserstoff, $-CN$, $-F$, $-Cl$, $-CF_3$, $-CHF_2$, $-CH_2F$, $-OCF_3$, $-OCHF_2$, $-OCH_2F$ oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom), wobei auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch

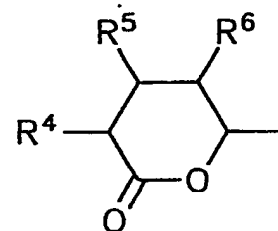
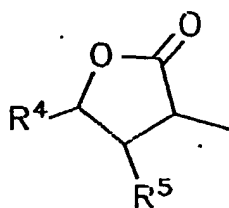
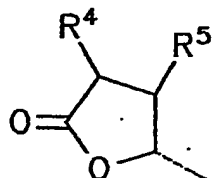
$-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-CS-$, $-CH=CH-$, $-C\equiv C-$, , $-Si(CH_3)_2-$,

1,4-Phenylen, trans-1,4-Cyclohexylen oder trans-1,3-Cyclopentylen ersetzt sein können, mit der Maßgabe, daß Sauerstoffatome und/oder Schwefelatome nicht unmittelbar miteinander gebunden sein dürfen, und/oder ein oder mehrere H-Atome des Alkylrestes durch $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-OR^3$, $-SCN$, $-OCN$ oder $-N_3$ substituiert sein können, oder auch eine der nachfolgenden Gruppen (optisch aktiv oder racemisch):

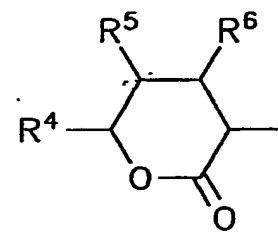
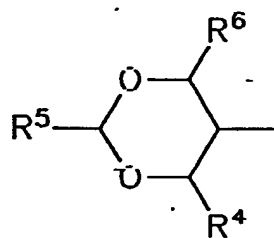
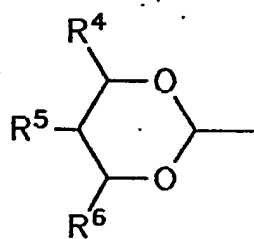
5



10

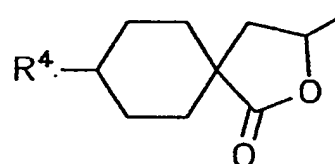
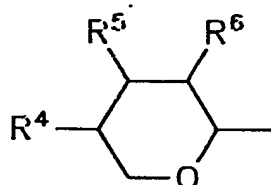
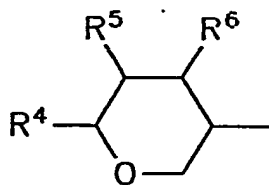


20



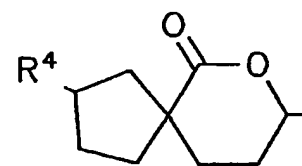
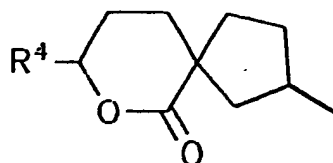
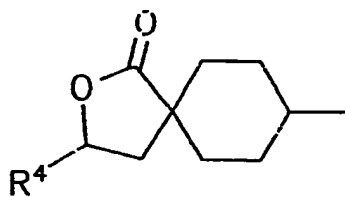
30

35



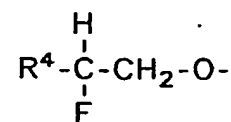
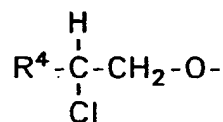
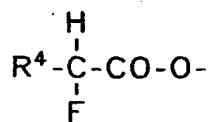
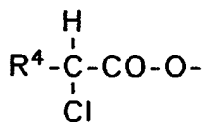
40

45



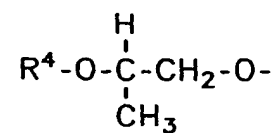
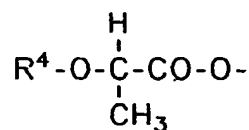
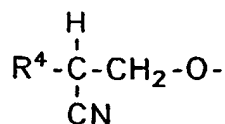
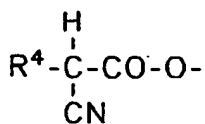
50

55



60

65



R^3, R^4, R^5, R^6, R^7 sind gleich oder verschieden Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1–16 C-Atomen (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom), wobei auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch $-\text{O}-$ und/oder $-\text{CH}=\text{CH}-$ ersetzt sein können, mit der Maßgabe, daß Sauerstoffatome nicht unmittelbar miteinander gebunden sein dürfen, und/oder ein oder mehrere H-Atome des Alkylrestes durch $-\text{F}$ oder $-\text{Cl}$ substituiert sein können; R^4 und R^5 können zusammen auch $-(\text{CH}_2)_4-$ oder $-(\text{CH}_2)_5-$ sein, wenn sie an ein Oxiran-, Dioxolan-, Tetrahydrofuran-, Tetrahydropyran-, Butyrolacton- oder Valerolactan-System gebunden sind;

$M^1, M^2, M^3, M^4, M^5, M^6$ sind gleich oder verschieden $-\text{O}-, -\text{S}-, -\text{CO}-, -\text{CO}-\text{O}-, -\text{O}-\text{CO}-, -\text{O}-\text{CO}-\text{O}-, -\text{CO}-\text{S}-, -\text{S}-\text{CO}-, -\text{CS}-\text{O}-, -\text{O}-\text{CS}-, -\text{S}-\text{CS}-\text{S}-, -\text{O}-\text{CS}-\text{O}-, -\text{S}-\text{CO}-\text{S}-, -\text{CS}-, -\text{CH}_2-\text{O}-, -\text{O}-\text{CH}_2-, -\text{CH}_2-\text{S}-, -\text{S}-\text{CH}_2-, -\text{CH}=\text{CH}-, -\text{C}\equiv\text{C}-$ oder eine Einfachbindung;

A^1, A^2, A^3, A^4 sind gleich oder verschieden 1,4-Phenylen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyrazin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyridazin-3,6-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, bei dem ein oder zwei H-Atome durch CN und/oder CH_3 ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, 1,3-Dioxan-2,5-diyl, 1,3-Dithian-2,5-diyl, 1,3-Thiazol-2,4-diyl, wobei ein H-Atom durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein kann, 1,3-Thiazol-2,5-diyl, wobei ein H-Atom durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein kann, Thiophen-2,4-diyl, wobei ein H-Atom durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein kann, Thiophen-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Piperazin-1,4-diyl, Piperazin-2,5-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-diyl, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können oder 1,3-Dioxaborinan-2,5-diyl oder die Gruppe B;

a, b, c, d, e, f, g, h, i, k sind null oder eins.

Die Verbindungen der Formel (I) sind in reinem Zustand farblos und bilden im allgemeinen flüssigkristalline Mesophasen in einem für die elektrooptische Verwendung günstig gelegenen Temperaturbereich. Chemisch, thermisch und gegen Licht sind sie stabil.

Besonders geeignet sind die Verbindungen der Formel (I), um schon in geringen Zumischmengen die dielektrische Anisotropie $\Delta\epsilon$ flüssigkristalliner Mischungen in Richtung auf höhere negative Werte zu beeinflussen.

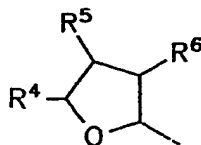
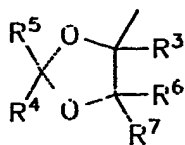
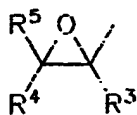
Bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in der die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

R^1, R^2 sind gleich oder verschieden Wasserstoff, $-\text{CN}, -\text{F}, -\text{Cl}, -\text{CF}_3, -\text{CHF}_2, -\text{CH}_2\text{F}, -\text{OCF}_3, -\text{OCHF}_2, -\text{OCH}_2\text{F}$ oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen (mit oder ohne asymmetrische C-Atome), wobei auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch

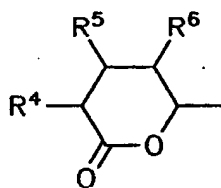
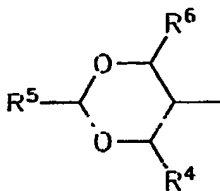
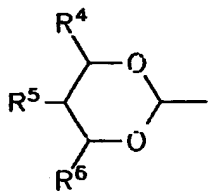


oder trans-1,4-Cyclohexylen ersetzt sein können, mit der Maßgabe, daß Sauerstoffatome nicht unmittelbar miteinander gebunden sein dürfen, und/oder ein oder mehrere H-Atome des Alkylrestes durch $-\text{F}, -\text{Cl}, -\text{OR}^3, -\text{OCN}$ oder $-\text{N}_3$ substituiert sein können, oder eine der nachfolgenden Gruppen (optisch aktiv oder racemisch):

5

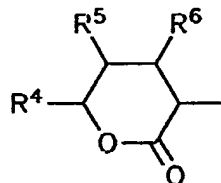
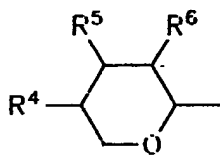
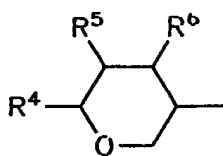


10



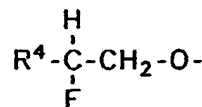
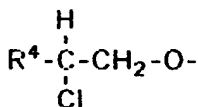
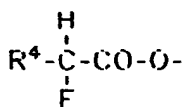
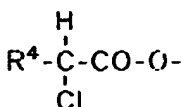
15

20

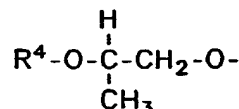
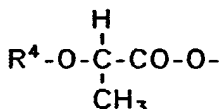
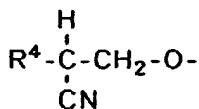
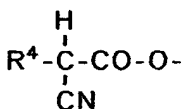


25

30



35



40

R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ sind gleich oder verschieden Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1–16 C-Atomen (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom), wobei auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch –O– und/oder –CH=CH– ersetzt sein können, mit der Maßgabe, daß Sauerstoffatome nicht unmittelbar miteinander gebunden sein dürfen, und/oder ein oder mehrere H-Atome des Alkylrestes durch –F oder –Cl substituiert sein können; R⁴ und R⁵ können zusammen auch –(CH₂)₄– oder –(CH₂)₅– sein, wenn sie an ein Oxiran-, Dioxolan-, Tetrahydrofuran-, Tetrahydropyran-, Butyrolacton- oder Valerolacton-System gebunden sind;

45

M¹, M², M³, M⁴, M⁵, M⁶ sind gleich oder verschieden –O–, –CO–, –CO–O–, –O–CO–, –O–CO–O–, –O–CS–O–, –CH₂–O–, –O–CH₂–, –CH=CH–, –C≡C– oder eine Einfachbindung;

50

A¹, A², A³, A⁴ sind gleich oder verschieden 1,4-Phenylen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyrazin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyridazin-3,6-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder C/N ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, bei dem ein oder zwei H-Atome durch CN und/oder CH₃ ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, 1,3-Dioxan-2,5-diyl, Thiophen-2,4-diyl, wobei ein H-Atom durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein kann, Thiophen-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Naphthalin-2,6-diyl, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können oder 1,3-Dioxaborine-2,5-diyl oder die Gruppe;

55

a, b, c, d, e, f, g, h, i, k sind null oder eins.

60

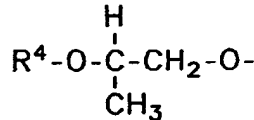
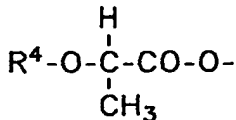
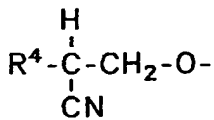
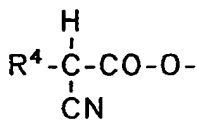
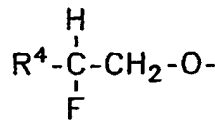
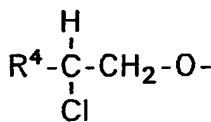
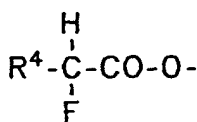
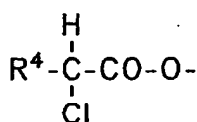
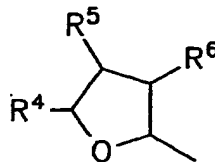
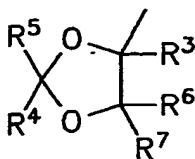
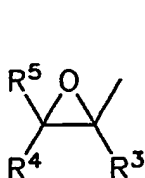
Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in der die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

R¹, R² sind gleich oder verschieden Wasserstoff, –CN, –F, –Cl, –CF₃, –CHF₂, –CH₂F, –OCF₃, –OCHF₂, –OCH₂F oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom), wobei auch eine, zwei oder drei CH₂-Gruppen durch

65

-O-, -CO-, -CH=CH-, \triangle , -Si(CH₃)₂-

oder trans-1,4-Cyclohexylen ersetzt sein können, mit der Maßgabe, daß Sauerstoffatome nicht unmittelbar miteinander gebunden sein dürfen, und/oder ein oder mehrere H-Atome des Alkylrestes durch -F, -Cl der -OR³ substituiert sein können, oder auch eine der nachfolgenden Gruppen (optisch aktiv oder racemisch):



R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ sind gleich oder verschieden Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1–14 C-Atomen (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom), wobei auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch -O- und/oder -CH=CH- ersetzt sein können, mit der Maßgabe, daß Sauerstoffatome nicht unmittelbar miteinander gebunden sein dürfen, und/oder ein oder mehrere H-Atome des Alkylrestes durch -F oder -Cl substituiert sein können; R⁴ und R⁵ können zusammen auch -(CH₂)₄- oder -(CH₂)₅- sein, wenn sie an ein Oxiran- oder Dioxolan-System gebunden sind;

M¹, M², M³, M⁴, M⁵, M⁶ sind gleich oder verschieden -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O-, -CH₂-O-, -O-CH₂-, -CH=CH- oder eine Einfachbindung;

A¹, A², A³, A⁴ sind gleich oder verschieden 1,4-Phenylen, wobei ein, zwei oder drei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyrazin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyridazin-3,6-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder C/N ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, bei dem ein oder zwei H-Atome durch CN und/oder CH₃ ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können oder 1,3-Dioxaborinan-2,5-diyl;

a, b, c, d, e, f, g, h, i, k sind null oder eins.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen erfolgt nach an sich literaturbekannten Methoden, wie sie in Standardwerken zur Organischen Synthese, z. B. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, beschrieben werden.

Die Herstellung erfolgt dabei unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

Die Ausgangsstoffe können gewünschtenfalls auch in situ gebildet werden, und zwar derart, daß man sie aus dem Reaktionsgemisch nicht isoliert, sondern sofort weiter zu den Verbindungen der Formel (I) umsetzt.

Beispielhaft sind in den Schemata 1 bis 6 Synthesewege zu Verbindungen der Formel (I) angegeben, wobei auch andere Verfahren denkbar und möglich sind.

So können zum Beispiel über die Zwischenstufe 2,5-Dibrom-3,4-difluorpyridin (IX) durch mehrstufige Umsetzungen die Seitenketten R¹(-A¹)_k(-M¹)_n(-A²)_m(-M²)_n und (-M³)_x(-A³)_p(-M⁴)_q(-A⁴)_r-R² in die 2- bzw. 5-Position des Pyridinrings eingebracht werden.

Zur Herstellung von 2,5-Dibrom-3,4-difluorpyridin geht man beispielsweise von 2,5-Dibrom-3-fluorpyridin aus, welches beispielsweise nach dem in der EP-A 0 573 878 beschriebenen Verfahren hergestellt werden kann. Die Synthese ist in Schema 1 wiedergegeben.

Durch Umsetzung von 3-Fluor-2-hydroxypyridin (II) (siehe z. B. J. Org. Chem. 23 (1958) 1616) mit Brom bei Temperaturen zwischen -70°C und 150°C, insbesondere zwischen -20°C und 50°C in einem inerten Lösungsmittel wird 5-Brom-3-fluor-2-hydroxypyridin (III) erhalten, welches durch Behandlung mit einem Bromierungsmittel, wie Phosphortribromid, Phosphoroxotribromid oder Phosphorpentabromid, bei Temperaturen zwischen 50°C und 250°C, insbesondere zwischen 100°C und 170°C, in das 2,5-Dibrom-3-fluorpyridin (IV) überführt werden kann.

Im Schema 2 ist die nachfolgend beschriebene Umsetzung gezeigt: 2,5-Dibrom-3-fluorpyridin (IV) wird beispielsweise mittels Wasserstoffperoxid oder einer Persäure zum N-Oxid (V) oxidiert. Im Fall des Wasserstoffperoxids nimmt man eine organische Säure, beispielsweise Essigsäure, hinzu, um eine erfolgreiche Oxidation zu erzielen. Das so erzeugte N-Oxid kann isoliert werden.

- 5 Die Nitrierung von 2,5-Dibrom-3-fluorpyridin-1-oxid (V) mit einem Gemisch aus konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure oder Oleum (Nitriersäure) liefert 2,5-Dibrom-3-fluor-4-nitropyridin-1-oxid (VI). Durch Umsetzung mit einem Säurechlorid, beispielsweise Essigsäurechlorid, bei 50°C wird das 2,5-Dibrom-3-fluor-4-chlorpyridin-1-oxid (VII) erhalten, das mit Phosphortrichlorid zum 2,5-Dibrom-3-fluor-4-chlorpyridin (VIII) reduziert wird und anschließend in einer Halix-Reaktion mit Kaliumfluorid, beispielsweise in Sulfolan, zum 2,5-Dibrom-3,4-difluorpyridin (IX) umgesetzt wird.

- 10 Reduktion des 2,5-Dibrom-3-fluor-4-nitropyridin-1-oxids (VI) mittels beispielsweise Phosphortrichlorid ergibt 2,5-Dibrom-3-fluor-4-nitropyridin (X). Dessen Reduktion führt zum 2,5-Dibrom-3-fluor-4-aminopyridin (XI), welches, analog der Balz-Schiemann Reaktion, nach Diazotierung (XII) mit Tetrafluorboronsäure oder Hexafluorophosphorsäure verköcht werden kann und so 2,5-Dibrom-3,4-difluorpyridin (IX) liefert.

- 15 Eine weitere Methode zur Herstellung von 2,5-Dibrom-3,4-difluorpyridin (IX) besteht darin, 2,5-Dibrom-3-fluor-4-nitropyridin (X) im Sinne einer fluorierenden Denitrierung umzusetzen (J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1993) 921). Dazu wird kommerzielles Tetramethylammoniumfluorid über mehrere Tage bei ca. 130°C im Trockenschrank unter Vakuum getrocknet. Die Fluordenitrierung wird dann in einem geeigneten Solvens, z. B. DMSO, bei Temperaturen um 80°C (1–3 h) durchgeführt. So wird in einem Schritt aus dem 2,5-Dibrom-3-fluor-4-nitropyridin das gewünschte 2,5-Dibrom-3,4-difluorpyridin (IX) erhalten.

- 20 Der Austausch des Brom-Substituenten in 2-Position der Verbindung (IX) gegen eine Gruppierung der allgemeinen Formel $Z^1 = (-M^3)_a(-A^3)_b(-M^4)_c(-A^4)_d-R^2$ durch Umsetzung mit einer Metallverbindung von Z^1 , z. B. einer Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Magnesiumverbindung, bei Temperaturen zwischen -40 und 100°C, insbesondere zwischen -10 und 70°C, in einem inerten Reaktionsmedium, z. B. Diethylether, Tetrahydrofuran, 1,4-Dioxan, Ethylenglykoldiethylether oder Diethylenglykoldiethylether, führt zu Verbindungen der Formel (XIII) (Schema 3).

- Die Kreuzkupplung von Verbindung (IX) mit metallorganischen Derivaten von Z^1 , z. B. Grignard-, Lithium- und Zinkderivaten, sowie Boronsäuren von Z^1 unter Verwendung von Übergangsmetallkatalysatoren, z. B. [1,3-bis(diphenylphosphino)propan]nickel(II)chlorid oder Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0), bei Temperaturen zwischen -40 und 200°C, insbesondere zwischen -10 und 100°C, in Reaktionsmedien, wie Benzol/Ethanol/Wasser für die Umsetzung mit Boronsäuren von Z^1 und z. B. Diethylether oder Tetrahydrofuran für die Umsetzung mit Grignard-, Lithium- und Zinkderivaten von Z^1 , liefert ebenfalls Verbindungen des Typs (XIII) (Schema 3).

- 30 Durch Kreuzkupplung von Verbindungen des Typs (XIII) mit metallorganischen Derivaten von Z^2 , z. B. Grignard-, Lithium- und Zinkderivaten, sowie Boronsäuren von Z^2 unter Verwendung von Übergangsmetallkatalysatoren, z. B. [1,3-bis(diphenylphosphino)propan]nickel(II)chlorid oder Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0), bei Temperaturen zwischen -40 und 200°C, insbesondere zwischen -10 und 100°C, in Reaktionsmedium, wie Benzol/Ethanol/Wasser für die Umsetzung mit Boronsäuren von Z^2 und Diethylether oder Tetrahydrofuran für die Umsetzung mit Grignard-, Lithium- und Zinkderivaten von Z^2 , erhält man 3,4-Difluorpyridine (I).

- 40 3,4-Difluorpyridine des Typs (XIII) können durch Behandlung mit einem Lithiumalkyl, wie n-Butyllithium, tert-Butyllithium oder Methyllithium, bei Temperaturen zwischen -100 und 50°C, insbesondere zwischen -80 und 10°C, in einem inerten Reaktionsmedium, z. B. Diethylether, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethylether, in 3,4-Difluor-5-lithiumpyridine der Formel (XIV) überführt werden. 5-Lithiumpyridine der allgemeinen Formel (XIV) sind der Umsetzung mit elektrophilen Verbindungen zugänglich, wodurch entweder direkt oder über weitere Zwischenstufen (Verbindungen (XV), (XVI), (XVII), (XVIII) und (XIX)) 3,4-Difluorpyridine der Formel (I) erhalten werden können.

- 45 So führen 3,4-Difluor-5-lithiumpyridine (XIV) nach der Behandlung mit Kohlendioxid bei Temperaturen zwischen -100 und 50°C, insbesondere zwischen -80 und 10°C, in einem inerten Reaktionsmedium, z. B. Diethylether, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldiethylether, zu 3,4-Difluor-5-pyridincarbonsäuren der allgemeinen Formel (XV). Die Spezies (XV) können nach an sich literaturbekannten Methoden (siehe z. B. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart), entweder direkt durch Veresterung mit Alkoholen von Z^3 unter Zuhilfenahme geeigneter Kondensationsmittel, z. B. Carbodiimiden, zu 3,4-Difluorpyridinen (I) oder nach Reduktion zu 3,4-Difluor-5-hydroxymethylpyridinen (XVI) mit geeigneten Reduktionsmitteln, z. B. komplexen Hydriden, durch Veresterung mit Carbonsäuren bzw. Carbonsäurehalogeniden von Z^3 oder durch Veretherung mit Alkoholen bzw. Halogeniden von Z^3 zu Verbindungen der Formel (I) umgesetzt werden (Schema 4).

- Die Reaktion von Verbindungen des Typs (XIV) mit Nitrilen, Carbonsäurehalogeniden und Formylmethylderivaten von Z^3 bei Temperaturen zwischen -100 und 50°C, insbesondere zwischen -80 und 10°C, in einem inerten Reaktionsmedium, z. B. Diethylether, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldiethylether, führt direkt zu 3,4-Difluorpyridinen der Formel (I). Olefinische 3,4-Difluorpyridine (I) lassen sich durch Hydrierung der olefinischen Doppelbindung nach an sich literaturbekannten Methoden (siehe z. B. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart) in gesättigtes Spezies (I) umwandeln (Schema 4).

- 50 Durch Reaktion von 3,4-Difluor-5-lithiumpyridinen (XIV) mit Ameisensäureamiden bei Temperaturen zwischen -100 und 50°C, insbesondere zwischen -80 und 10°C, in einem inerten Reaktionsmedium, z. B. Diethylether, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldiethylether, werden 3,4-Difluor-5-formylpyridin (XVII) erhalten, welches nach der sauer katalysierten Acetalisierung mit 2- Z^4 -1,3-Propandien nach an sich literaturbekannten Methoden (siehe z. B. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart) 3,4-Difluorpyridin des Typs (I) liefert (Schema 5).

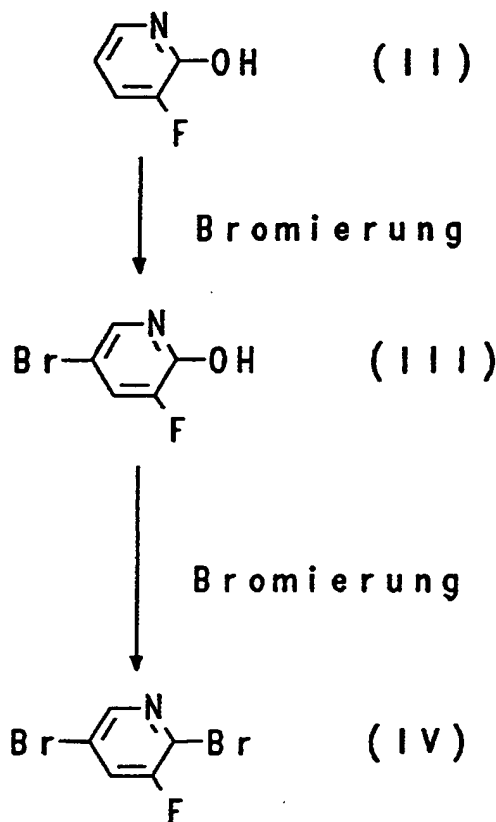
Bei der sukzessiven Behandlung der 3,4-Difluor-lithiumpyridine (XIII) mit Borsäuretrialkylestern bei Temperaturen zwischen -100 und 50°C , insbesondere zwischen -80 und 10°C , und wäßriger Säure bei Temperaturen zwischen -10 und 50°C , insbesondere zwischen 10 und 30°C , in einem inerten Reaktionsmedium, z. B. Diethylether, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldiäthylether, werden 3,4-Difluor-5-pyridinboronsäuren der Formel (XVIII) erhalten.

Die Boronsäuren (XVIII) können Kupplungsreaktionen mit Halogeniden von Z^3 unter Verwendung eines Übergangsmetallkatalysators, z. B. Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0), bei Temperaturen zwischen 30 und 200°C , insbesondere zwischen 50 und 100°C , in Reaktionsmedium wie Benzol/Ethanol/Wasser zur Herstellung von Verbindungen des Typs (I) unterworfen werden (Schema 6).

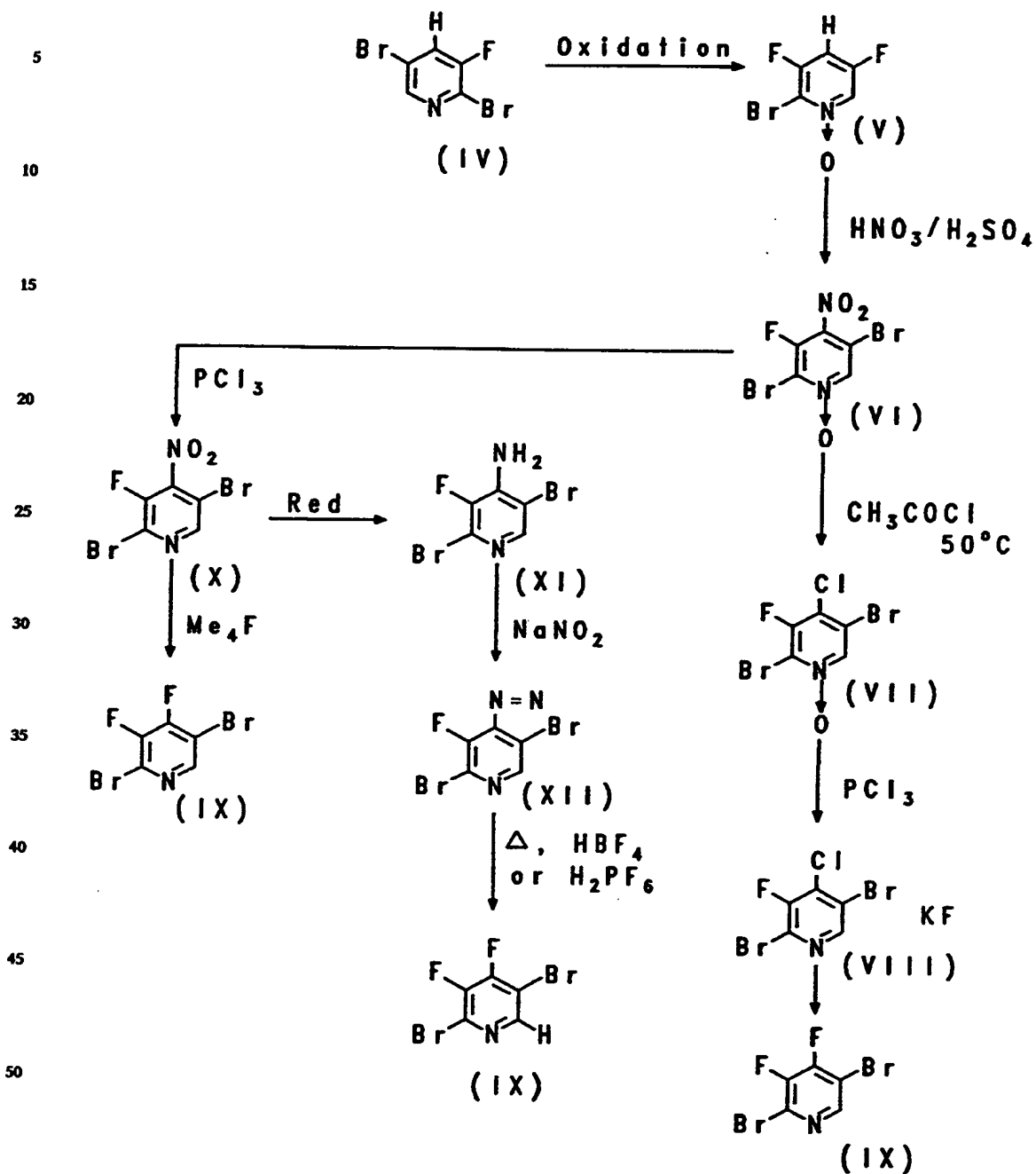
3,4-Difluorpyridine (I) werden aus den Boronsäuren (XVIII) desweiteren durch deren Veresterung mit 2-Z⁴-1,3-Propandiolen nach an sich literaturbekannten Methoden (siehe z. B. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart) erhalten.

Die Oxidation der Boronsäuren (XVIII) mit Peroxiden, z. B. Wasserstoffperoxid, bei Temperaturen zwischen 10 und 100°C , insbesondere zwischen 30 und 70°C , in Reaktionsmedien, wie Diethylether oder Tetrahydrofuran, führt zu den 3-Fluor-5-hydroxypyridinen (XIX), welche sich nach an sich literaturbekannten Methoden (siehe z. B. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart) durch Veresterung mit Carbonsäuren bzw. Carbonsäurehalogeniden von Z^3 oder durch Veretherung mit Alkoholen bzw. Halogeniden von Z^3 in 3,4-Difluorpyridine der allgemeinen Formel (I) überführen lassen (Schema 6).

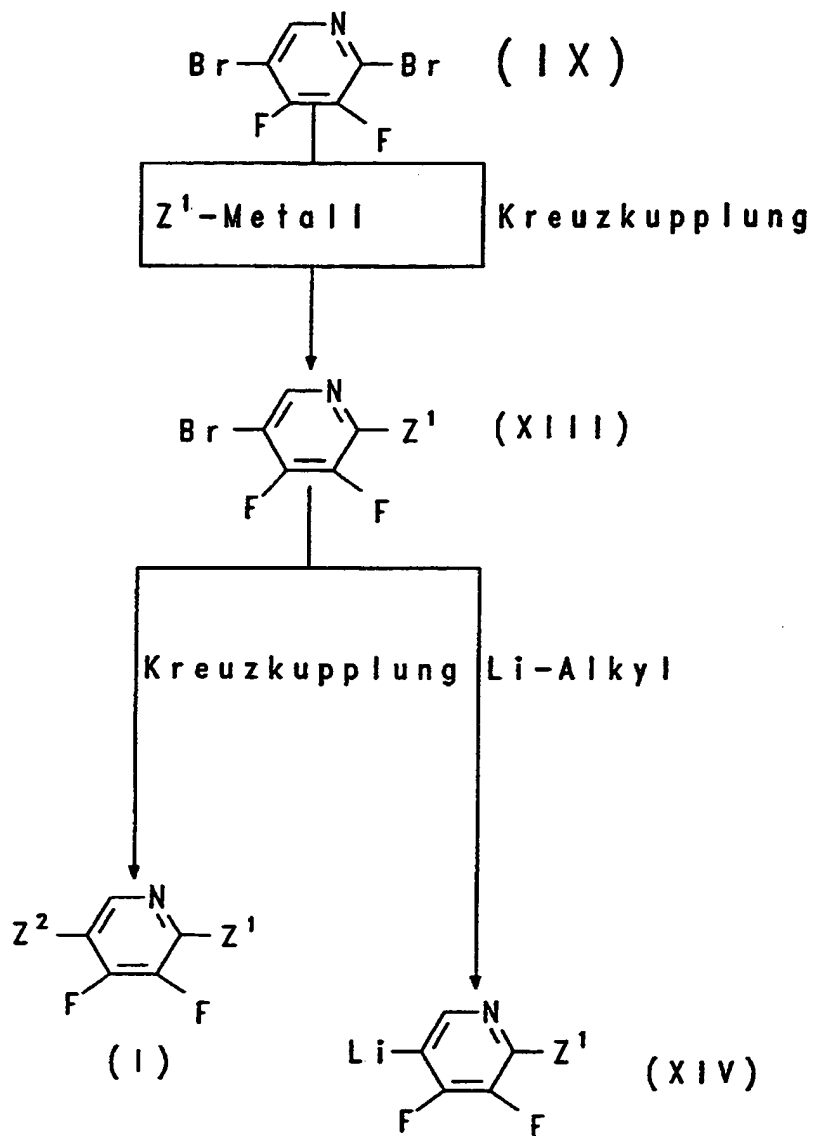
Schema 1



Schema 2



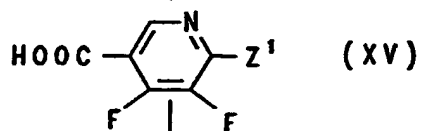
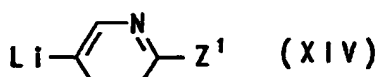
Sch ma 3



$$\text{Z}^1 = (-\text{M}^3)_o(-\text{A}^3)_p(-\text{M}^4)_q(-\text{A}^4)_r-\text{R}^2$$

$$\text{Z}^2 = \text{R}^1(-\text{A}^1)_k(-\text{M}^1)_l(-\text{A}^2)_m(-\text{M}^2)_n-$$

Schema 4

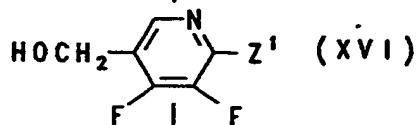


20

Reduktion

25

Veresterung
mit $\text{Z}^3\text{-OH}$



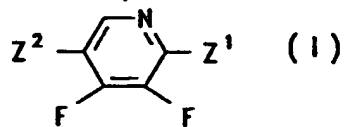
30

Veresterung
mit $\text{Z}^3\text{-COOH}$ bzw. $\text{Z}^3\text{-COX}$

oder

35

Veretherung
mit $\text{Z}^3\text{-OH}$ bzw. $\text{Z}^3\text{-X}$



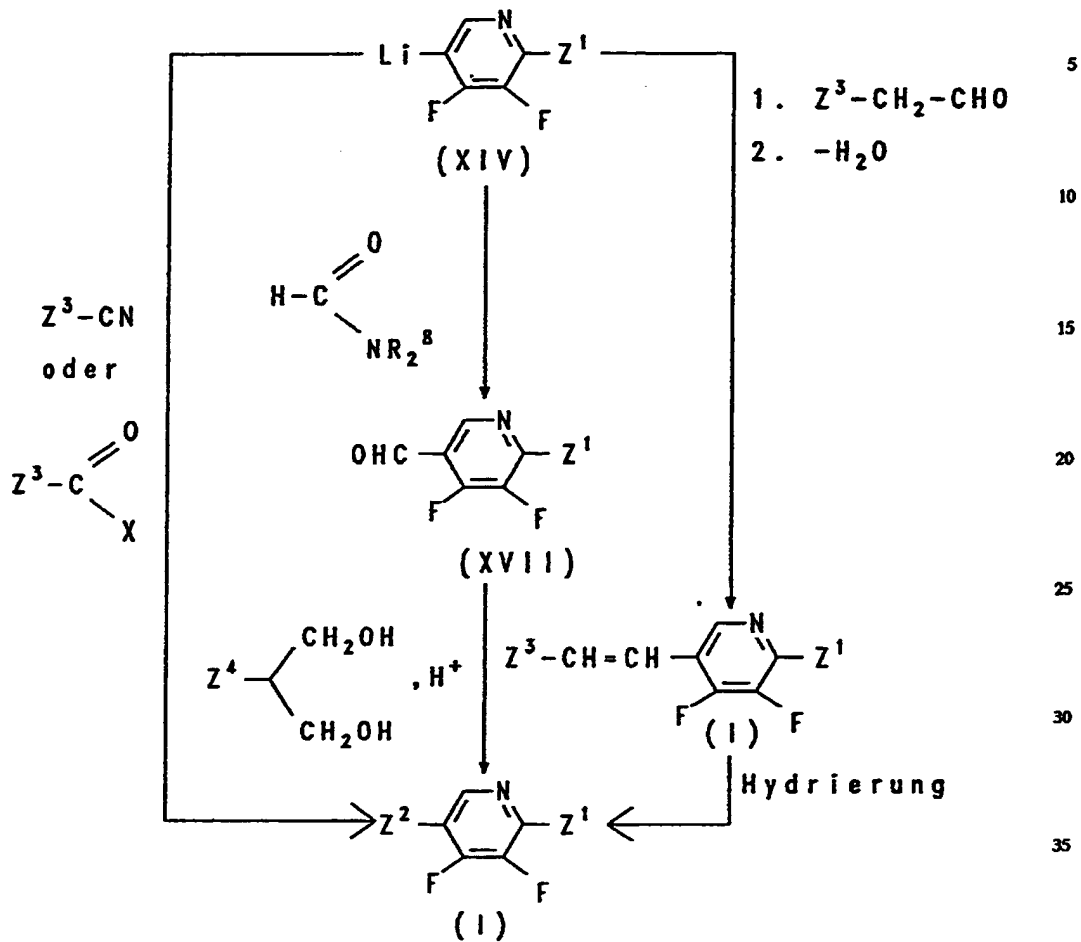
55

Z^1, Z^2 siehe Schema 2

$\text{Z}^3 = \text{R}^1(-\text{A}^1)_k(-\text{M}^1)_l(-\text{A}^2)_m-$

$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

Schema 5

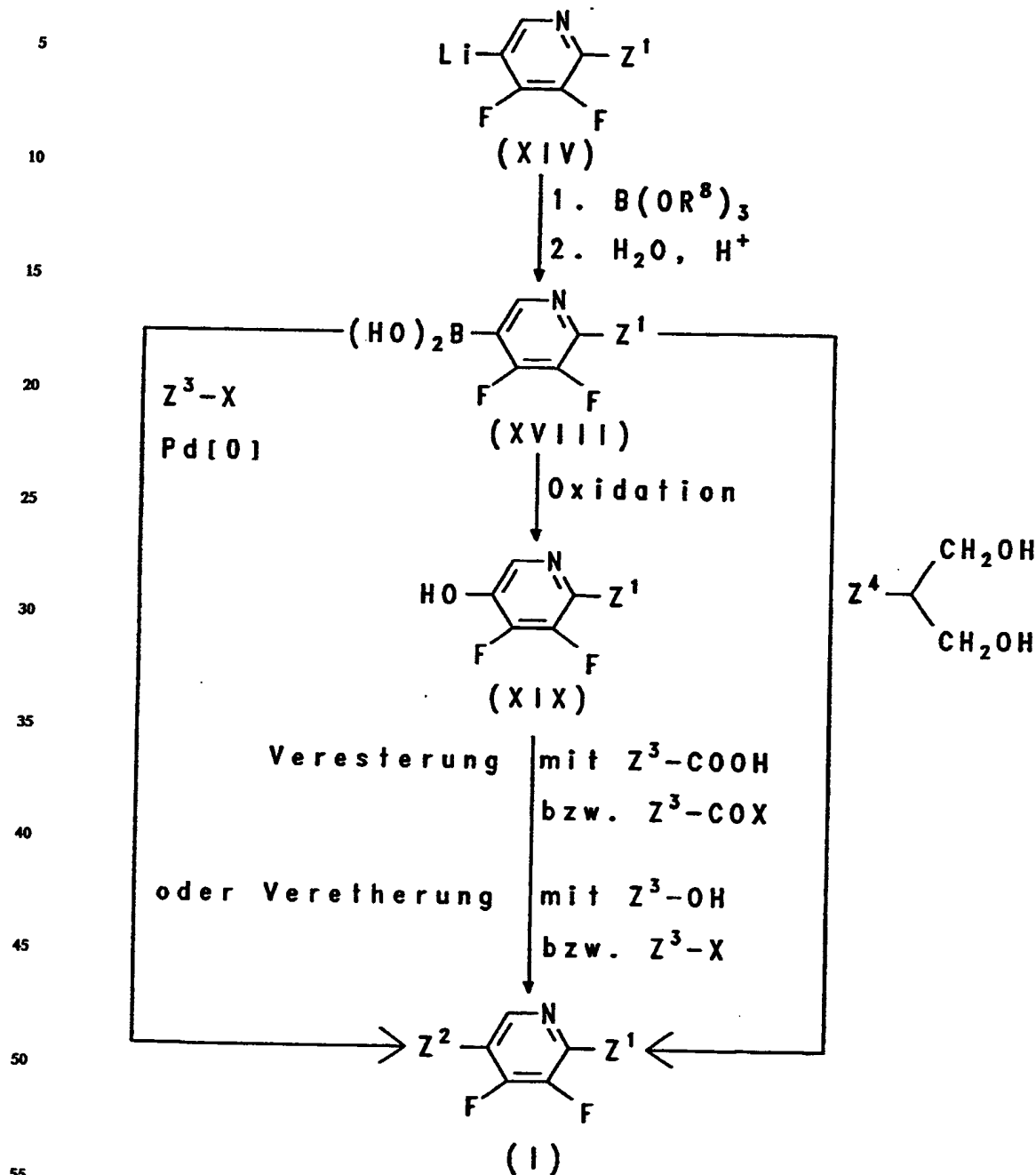


$\text{Z}^1, \text{Z}^2, \text{Z}^3, \text{X}$ siehe Schema 2 und 3.

$\text{Z}^4 = \text{R}^1(-\text{A}^1)_k(-\text{M}^1)_l$

R^8 = geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 10 C-Atomen

Schema 6



$Z^1, Z^2, Z^3, Z^4, R^8, X$ siehe Schemata 2, 3 und 4.

Die Synthese des Restes R^1 $(-M^1)_a(-A^1)_b(-M^2)_c(-A^2)_d(-M^3)_e$ bzw. $(-M^4)_f(-A^3)_g(-M^5)_h(-A^4)_i(-M^6)_j R^2$ erfolgt nach an sich bekannten, dem Fachmann geläufigen Methoden.

Die Herstellung erfolgt dabei unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

Beispielsweise sei verwiesen auf DE-A 23 44 732, 24 50 088, 24 29 093, 25 02 94, 26 36 684, 27 01 591 und 27 52 975 für Verbindungen mit 1,4-Cyclohexylen und 1,4-Phenyl-Gruppen; DE-A 26 41 724 für Verbindungen

mit Pyrimidin-2,5-diyl-Gruppen; DE-A 40 26 223 und EP-A 03 91 203 für Verbindung n mit Pyridin-2,5-diyl-Gruppen; DE-A 32 31 462 für Verbindungen mit Pyridazin-3,6-diyl-Gruppen; EP-A 309 514 für Verbindungen mit (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl-Gruppen; WO-A 92/16500 für Naphthalin-2,6-diyl-Gruppen; DE-A 37 10 890 für Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-diyl-Gruppen; K. Seto et al, J. Chem. Soc., Chem. Comm. (1988), 56 für Dioxaborinan-2,5-diyl-Gruppen.

Die Herstellung disubstituierter Pyridine, disubstituierter Pyrazine, disubstituierter Pyrimidine und disubstituierter Pyridazine findet sich beispielsweise auch in den entsprechenden Bänden der Serie "The Chemistry of Heterocyclic Compounds" von A. Weissberger und E. C. Taylor (Herausgeber).

Dioxanderivate werden zweckmäßig durch Reaktion eines entsprechenden Aldehyds (oder eines seiner reaktionsfähigen Derivate) mit einem entsprechenden 1,3-Diol (oder einem seiner reaktionsfähigen Derivate) hergestellt, vorzugsweise in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels, wie Benzol oder Toluol, und/oder eines Katalysators, z. B. einer starken Säure, wie Schwefelsäure, Benzol- oder p-Toluolsulfonsäure, bei Temperaturen zwischen etwa 20°C und etwa 150°C, vorzugsweise zwischen 80°C und 120°C. Als reaktionsfähige Derivate der Ausgangsstoffe eignen sich in erster Linie Acetale.

Die genannten Aldehyde und 1,3-Diole sowie ihre reaktionsfähigen Derivate sind zum Teil bekannt, zum Teil können sie ohne Schwierigkeiten nach Standardverfahren der Organischen Chemie aus literaturbekannten Verbindungen hergestellt werden. Beispielsweise sind die Aldehyde durch Oxydation entsprechender Alkohole oder durch Reduktion von Nitrilen oder entsprechender Carbonsäuren oder ihre Derivate, die Diole durch Reduktion entsprechender Diester erhältlich.

Verbindungen, worin ein aromatischer Ring durch mindestens ein F-Atom substituiert ist, können auch aus den entsprechenden Diazoniumsalzen durch Austausch der Diazoniumgruppe gegen ein Fluoratom, z. B. nach den Methoden von Balz und Schiemann, erhalten werden.

Was die Verknüpfung der Ringsysteme miteinander angeht, sei beispielsweise verwiesen auf: N. Miyaura, T. Yanagai und A. Suzuki in Synth. Comm. 11 (1981), 513—519; DE-C-39 30 663; M. J. Sharp, W. Cheng, V. Snieckus in Tetrahedron Letters 28 (1987) 5093; G. W. Gray in J. Chem. Soc. Perkin Trans II 1989, 2041 und Mol. Cryst. Liq. Cryst. 172 (1989) 165, 204 (1991) 43 und 91; EP-A 0 449 015; WO-A 89/12039; WO-A 89/03821; EP-A 0 354 434 für die direkte Verknüpfung von Aromaten und Heteroaromaten; DE-A 32 01 721 für Verbindungen mit $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ -Brückengliedern und Koji Seto et al. in Liquid Crystals 8 (1990) 861—870 für Verbindungen mit $-\text{C}=\text{C}-$ -Brückengliedern.

Ester der Formel (I) können auch durch Veresterung entsprechender Carbonsäuren (oder ihrer reaktionsfähigen Derivate) mit Alkoholen bzw. Phenolen (oder ihren reaktionsfähigen Derivate) oder nach der DCC-Methode (DCC = Dicyclohexylcarbodiimid) erhalten werden.

Die entsprechenden Carbonsäuren und Alkohole bzw. Phenole sind bekannt und können in Analogie zu bekannten Verfahren hergestellt werden.

Als reaktionsfähige Derivate der genannten Carbonsäuren eignen sich insbesondere die Säurehalogenide, vor allem die Chloride und Bromide, ferner die Anhydride, z. B. auch gemischte Anhydride, Azide oder Ester, insbesondere Alkylester mit 1—4 C-Atomen in der Alkylgruppe.

Als reaktionsfähige Derivate der genannten Alkohole bzw. Phenole kommen insbesondere die entsprechenden Metallalkoholate bzw. Phenolate, vorzugsweise eines Alkalimetalls, wie Natrium oder Kalium, in Betracht.

Die Veresterung wird vorteilhaft in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels durchgeführt. Gut geeignet sind insbesondere Ether, wie Diethylether, Di-n-butylether, THF, Dioxan oder Anisol, Ketone, wie Aceton, Butanon oder Cyclohexanon, Amide, wie DMF oder Phosphorsäurehexamethyltriämid, Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol oder Xylol, Halogenkohlenwasserstoffe, wie Tetrachlorkohlenstoff, Dichlormethan oder Tetrachlorethylen und Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid oder Sulfolan.

Ether der Formel (I) sind durch Veretherung entsprechender Hydroxyverbindungen, vorzugsweise entsprechender Phenole, erhältlich, wobei die Hydroxyverbindung zweckmäßig zunächst in ein entsprechendes Metallderivat, z. B. durch Behandeln mit NaH, NaNH₂, NaOH, KOH, Na₂CO₃ oder K₂CO₃ in das entsprechende Alkalimetallalkoholat oder Alkalimetallphenolat überführt wird. Dieses kann dann mit dem entsprechenden Alkylhalogenid, Sulfonat oder Dialkylsulfat umgesetzt werden, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel, wie Aceton, 1,2-Dimethoxyethan, DMF oder Dimethylsulfoxid, oder auch mit einem Überschuß an wäßriger oder wäßrig-alkoholischer NaOH oder KOH bei Temperaturen zwischen etwa 20° und 100°C.

Was die Synthese spezieller Reste R¹ angeht, sei zusätzlich beispielsweise verwiesen auf EP-A 0 355 008 für Verbindungen mit siliziumhaltigen Seitenketten und EP-A 0 292 954 und EP-A 0 398 155 für Verbindungen mit Cyclopropylgruppen in der Seitenkette.

Mit der Bereitstellung von Verbindungen der Formel (I) wird ganz allgemein die Palette der flüssigkristallinen Substanzen, die sich unter verschiedenen anwendungstechnischen Gesichtspunkten zur Herstellung flüssigkristalliner Gemische eignen, erheblich verbreitet.

In diesem Zusammenhang besitzen die Verbindungen der Formel (I) einen breiten Anwendungsbereich. In Abhängigkeit von der Auswahl der Substituenten können sie als Basismaterialien dienen, aus denen flüssigkristalline Phasen zum überwiegenden Teil zusammengesetzt sind; es können aber auch Verbindungen der Formel (I) flüssigkristallinen Basismaterialien aus anderen Verbindungsklassen zugesetzt werden, um beispielsweise die dielektrische und/oder optische Anisotropie eines solchen Dielektrikums zu beeinflussen und/oder um dessen Schwellenspannung und/oder dessen Viskosität zu optimieren.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung von Verbindungen der Formel (I) in Flüssigkristallmischungen, vorzugsweise ferroelektrischen und nematischen, insbesondere ferroelektrischen.

Weiterhin Gegenstand der Erfindung sind Flüssigkristallmischungen, vorzugsweise ferroelektrische und nematische, insbesondere ferroelektrische, enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I).

Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen enthalten im allgemeinen 2 bis 35, vorzugsweise 2 bis 25,

besonders bevorzugt 2 bis 20 Komponenten n.

Sie nthalten im allgemeinen 0,01 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 30 Gew.-%, an einer oder mehreren, vorzugsweise 1 bis 10, besond rs bevorzugt 1 bis 5, ganz besonders bevorzugt 1 bis 3, der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I).

5 W itere Komponenten v n Flüssigkristallmischungen, die rfindungsg mäße Verbindungen der Formel (I) enthalten, werden vorzugsweise ausgewählt aus den bekannten Verbindungen mit sm ktischen und/oder nema-tischen und/oder ch lesterischen Phasen. Dazu gehören z. B.

- 10 – Derivate des Phenylpyrimidins, wie beispielsweise in WO 86/06401, US-A 4 874 542 beschrieben,
- metasubstituierte Sechsringaromaten, wie beispielsweise in der EP-A 0 578 054 beschrieben,
- Siliziumverbindungen, wie beispielsweise in EP-A 0 355 008 beschrieben,
- mesogene Verbindungen mit nur einer Seitenkette, wie in EP-A 0 541 081 beschrieben,
- Hydrochinonderivate, wie beispielsweise in EP-A 0 603 786 beschrieben,
- Pyridylpyrimidine, wie beispielsweise in WO 92/12974 beschrieben,
- 15 – Phenylbenzoate, wie beispielsweise bei P. Keller, Ferroelectrics 58 (1984); 3 und J. W. Goodby et al, Liquid Crystals and Ordered Fluids, Bd. 4, New York 1984 beschrieben und
- Thiadiazole, wie z. B. in EP-B 309 514 beschrieben.

Als chirale, nicht racemische Dotierstoffe kommen beispielsweise in Frage:

- 20 – optisch aktive Phenylbenzoate, wie beispielsweise bei P. Keller, Ferroelectrics 58 (1984), 3 und J. W. Goodby et al, Liquid Crystals and Ordered Fluids, Bd. 4, New York 1984 beschrieben,
- optisch aktive Oxiranether, wie beispielsweise in EP-A 0 263 437 und WO-A 93/13093 beschrieben,
- optisch aktive Oxiranester, wie beispielsweise in EP-A 0 292 954 beschrieben,
- 25 – optisch aktive Dioxolanether, wie beispielsweise in EP-A 0 351 746 beschrieben,
- optisch aktive Dioxolanester, wie beispielsweise in EP-A 0 361 272 beschrieben, und
- optisch aktive Tetrahydrofuran-2-carbonsäureester, wie beispielsweise in EP-A 0 355 561 beschrieben.

Die Mischungen wiederum können Anwendung finden in elektrooptischen oder vollständig optischen Ele-
30 menten, z. B. Anzeigeelementen, Schaltelementen, Lichtmodulatoren, Elementen zur Bildbearbeitung und/oder Signalverarbeitung oder allgemein im Bereich der nichtlinearen Optik.

Flüssigkristalline Mischungen, die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) enthalten, sind besonders für die
Verwendung in elektrooptischen Schalt- und Anzeigevorrichtungen (Displays) geeignet. Diese Displays sind
üblicherweise so aufgebaut, daß eine Flüssigkristallschicht beiderseitig von Schichten eingeschlossen ist, die
35 üblicherweise, in dieser Reihenfolge ausgehend von der LC-Schicht, mindestens eine Orientierungsschicht,
Elektroden und eine Begrenzungsscheibe (z. B. aus Glas) sind. Darüberhinaus enthalten sie gegebenenfalls
Abstandshalter, Kleberahmen, Polarisatoren sowie für Farbdisplays dünne Farbfilterschichten. Weitere mögli-
che Komponenten sind Antireflex-, Passivierungs-, Ausgleichs- und Sperrschichten sowie elektrisch-nichtlineare
Elemente, wie Dünnschichttransistoren (TFT) und Metall-Isolator-Metall-(MIM)-Elemente. Im Detail ist der
40 Aufbau von Flüssigkristalldisplays bereits in einschlägigen Monographien beschrieben (siehe z. B. E. Kaneko,
"Liquid Crystal TV Displays: Principles and Applications of Liquid Crystal Displays", KTK Scientific Publishers
1987).

Ferner sind die Mischungen für Feldbehandlung, d. h. zum Betrieb in der Quasi-Bookshelf-Geometrie (QBG),
(siehe z. B. H. Rieger et al, SID 91 Digest (Anaheim) 1991, 396), geeignet.

45 Ebenso sind die erfindungsgemäßen Mischungen geeignet für die Verwendung in ferroelektrischen Flüssigkri-
stallanzeigen, die auf Nutzung des DHF-Effekts oder des PSFLCD-Effekts (Pitch Stabilized Ferroelectric Liquid
Crystal Display, auch SBF = Short Pitch Bistable Ferroelectric Effect genannt) beruhen.

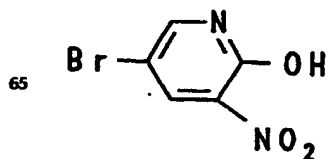
Daneben können die Verbindungen der Formel (I) auch als Komponenten von antiferroelektrischen Flüssig-
kristallmischungen Verwendung finden.

50 Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch beschränken zu
wollen:

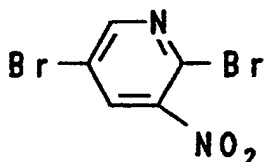
Beispiel 1

55 3,4-Difluor-5-octyl-2-(4-octyloxyphenyl)pyridin

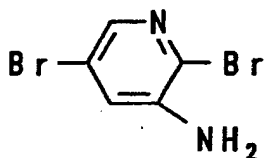
Zu 100 g (574,7 mmol) 2-Amino-5-brompyridin in 300 ml konzentrierter Schwefelsäure ($d = 1,84 \text{ g/cm}^3$)
werden bei 60°C 34,5 ml (821,6 mmol) rauchende Salpetersäure ($d = 1,5 \text{ g/cm}^3$) getropft und anschließend 2 h bei
60 60°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf Eiswasser gegossen, der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit
Wasser gewaschen und getrocknet. Es werden 88,16 g 5-Brom-2-hydroxy-3-nitropyridin erhalten.



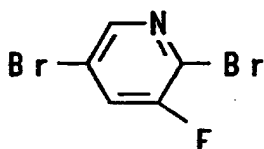
77,11 g (354,4 mmol) 5-Brom-2-hydroxy-3-nitropyridin werden zusammen mit 101,61 g (354,4 mmol) Phosphoxytribromid und 33,7 ml (354,4 mmol) Phosphortribromid für 3 h auf 120°C erhitzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch in kleinen Portionen vorsichtig auf Eiswasser gegossen, 1 h gerührt und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird zweimal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Nach chromatographischer Reinigung (Kieselgel/Dichlormethan) werden 43,05 g 2,5-Dibrom-3-nitropyridin erhalten.



43,00 g (152,52 mmol) 2,5-Dibrom-3-nitropyridin werden unter Verwendung von 1,5 Pd (10%) auf Aktivkohle in 450 ml Methanol bis zum Verbrauch der berechneten Menge Wasserstoff hydriert, vom Katalysator abfiltriert und vom Lösungsmittel befreit. Es werden 37,56 g 3-Amino-2,5-dibrompyridin erhalten.



37,00 g (146,87 mmol) 3-Amino-2,5-dibrompyridin werden in 50 ml wäßriger HBF₄ (35%ig) bei -10°C mit 11,10 g (160,87 mmol) Natriumnitrit in 20 ml Wasser diazotiert. Nach halbstündigem Nachrühren bei -10°C wird das Reaktionsgemisch 30 min auf 50°C erhitzt, auf Eiswasser gegossen, mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird zweimal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Nach chromatographischer Reinigung (Kieselgel/Dichlormethan) werden 11,10 g 2,5-Dibrom-3-fluorpyridin erhalten.

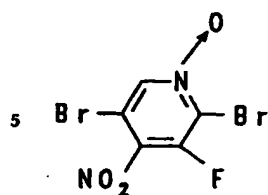


2,5-Dibrom-3-Fluorpyridin (18,0 g, 66 mmol) werden in 200 ml abs. CH₂Cl₂ gelöst und auf 0°C gekühlt. Zu dieser Lösung wird bei 0°C innerhalb von ca. 10 min eine Lösung aus 18,0 g 3-Chlorperbenzoesäure in 150 ml CH₂Cl₂ getropft.

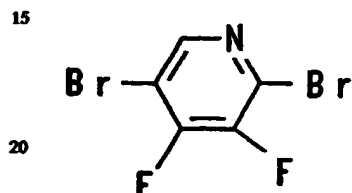
Nach ca. 45 min wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird eingeeengt und durch Säulenchromatographie gereinigt.



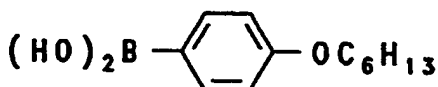
16,0 g (62,4 mmol) 2,5-Dibrom-3-fluorpyridin-1-oxid werden vorgelegt und unter gutem Rühren und Kühlen gibt man die vorher auf mindestens 10°C gekühlte Nitriersäure (Herstellung: 32 ml Salpetersäure (100%ig) vorlegen und unter Kühlen mit Eiswasser und Rühren 40 ml Oleum (20%ig) langsam hinzufügen) hinzu, wobei man die Temperatur auf 5 bis 10°C hält. Anschließend wird 3 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch vorsichtig auf 500 ml Eiswasser gegossen und gut durchgerührt. Das feste Produkt wird abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen und umkristallisiert.



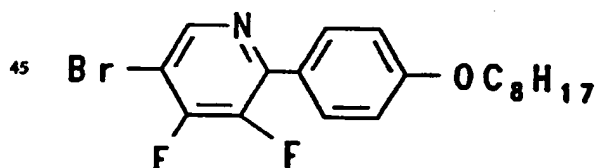
10 Das so gewonnene 2,5-Dibrom-3-fluor-4-nitropyridin-1-oxid wird mit Phosphortrichlorid zu 2,5-Dibrom-3-fluor-4-nitropyridin reduziert, dann in DMSO gelöst und mit Tetramethylammoniumfluorid 1–3 Stunden bei 80°C umgesetzt. Dabei wird in guter Ausbeute 2,5-Dibrom-3,4-Difluorpyridin erhalten.



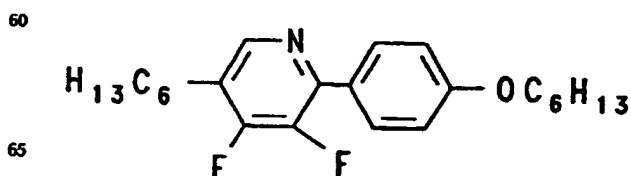
25 Aus 240 g (99,0 mmol) Magnesium und 23,03 g (89,6 mmol) 4-Hexyloxybrombenzol in 250 ml Tetrahydrofuran wird in 3 h bei 60°C die Grignardverbindung hergestellt, welche zu einer auf –70°C abgekühlten Lösung von 10,28 g (99,00 mmol) Trimethylborat in 100 ml Tetrahydrofuran getropft und über Nacht gerührt wird. Anschließend werden 130 ml 10gew.-%ige Salzsäure zugetropft und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wird zwischen Natriumchloridlösung und Ether verteilt, die organische Phase mit Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeeignet, wonach 21,26 g 4-Hexyloxybenzylboronsäure erhalten werden.



35 13,64 g (50,00 mmol) 2,5-Dibrom-3,4-difluorpyridin, 11,1 g (50,00 mmol) 4-Hexyloxybenzylboronsäure, 0,58 g (0,50 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und 10,60 g (100 mmol) Natriumcarbonat werden in 375 ml Toluol, 250 ml Ethanol und 125 ml Wasser 3 h auf 80°C erhitzt. Anschließend wird zwischen wäßriger Natriumchloridlösung und Ether verteilt, die organische Phase mit wäßriger Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, eingeeignet und chromatographisch (Kieselgel/Hexan: Essigester = 9 : 1) gereinigt. Es werden 12,1 g 5-Brom-3,4-difluor-2-(4-hexyloxyphenyl)pyridin erhalten.



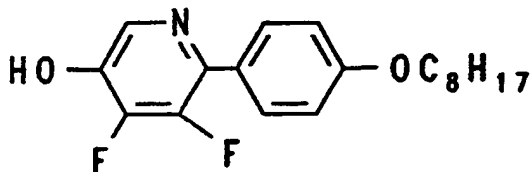
50 Aus 0,30 g (12,30 mmol) Magnesium und 1,84 g (11,84 mmol) Hexylbromid in 10 ml Tetrahydrofuran wird in 2 h bei 50°C die Lösung der Grignardverbindung hergestellt, welche zu einer auf –10°C abgekühlten Lösung von 2,23 g (5,59 mmol) 5-Brom-3,4-difluor-2-(4-hexyloxyphenyl)pyridin und 0,03 g (0,06 mmol) [1,3-Bis(diphenylphosphino)propan]nickel(II)chlorid 60 ml Tetrahydrofuran getropft und 3 h bei –10°C gerührt wird. Anschließend wird zwischen Ether und wäßriger Ammoniumchloridlösung verteilt, die organische Phase zweimal mit wäßriger Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und zur Trockene eingedampft. Nach chromatographischer Reinigung (Kieselgel/Dichlormethan: Hexan 7 : 3) werden 1,75 g 3,4-Difluor-5-hexyl-2-(4-hexyloxyphenyl)pyridin erhalten.



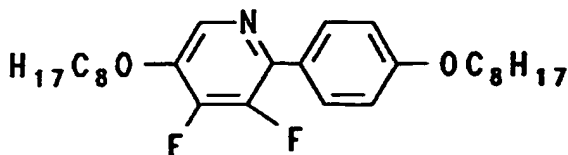
Beispiel 2

3,4-Difluor-5-octyloxy-2-(4-octyloxyphenyl)pyridin

Zu einer auf -70°C abgekühlten Lösung von 7,96 g (20,00 mmol) 5-Brom-3,4-difluor-2-(4-octyloxyphenyl)pyridin in 400 ml Tetrahydrofuran werden 15 ml (24,00 mmol) 1,6 molare n-Butyllithiumlösung in Hexan getropft und 15 min bei -70°C gerührt. Anschließend werden 4,2 g (40,00 mmol) Trimethylborat zugetropft, 1,5 h bei -70°C gerührt, auf Raumtemperatur erwärmt, 500 ml Ammoniumchloridlösung und 500 ml Ether zugegeben, die organische Phase abgetrennt und zweimal mit wäßriger Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die so erhaltene 3,4-Difluor-2-(4-octyloxyphenyl)pyridin-5-boronsäure wird in 100 ml Tetrahydrofuran mit 30 ml 17,5gew.-%iger wäßriger Wasserstoffperoxidlösung 2 h unter Rückfluß erhitzt, anschließend auf 0°C abgekühlt und tropfenweise mit 200 ml wäßriger Natriumsulfatlösung versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt, zweimal mit wäßriger Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und zur Trockene eingeeengt. Nach Umkristallisation aus 1,2-Dichlorethan werden 5,5 g 3,4-Difluor-5-hydroxy-2-(4-octyloxyphenyl)pyridin erhalten.



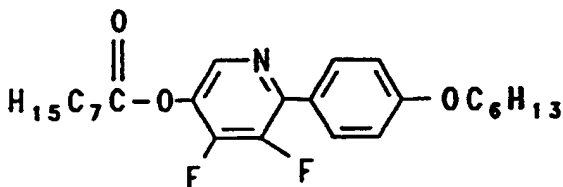
Zu 3,00 g (11,5 mmol) Triphenylphosphin in 50 ml Tetrahydrofuran werden bei 0°C 2,00 g (11,5 mmol) Azodicarbonsäurediethylester getropft und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 2,58 g (7,7 mmol) 3,4-Difluor-5-hydroxy-2-(4-octyloxyphenyl)pyridin und 1,00 g (7,7 mmol) 1-Octanol zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 18 h bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand chromatographisch (Kieselgel/Hexan: Ethylacetat 19 : 1) gereinigt. Nach Umkristallisation aus Acetonitril werden 1,2 g 3,4-Difluor-5-octyloxy-2-(4-octyloxyphenyl)pyridin erhalten.



Beispiel 3

Octansäure-[3,4-difluor-2-(4-octyloxyphenyl)]pyridin-5-yl-ester

Zu 1,44 g (4,7 mmol) 3,4-Difluor-5-hydroxy-2-(4-octyloxyphenyl)pyridin in 20 ml Pyridin werden bei 0°C 1,2 ml (7,1 mmol) Octansäurechlorid zugetropft und 3 h bei 0°C gerührt. Anschließend wird auf Eiswasser gegossen, abfiltriert und der Rückstand chromatographisch (Kieselgel/Hexan: Ethylacetat 9 : 1) und durch Umkristallisation aus Acetonitril gereinigt. Es werden 1,4 g Octansäure-[3,4-difluor-2-(4-octyloxyphenyl)]pyridin-5-yl-ester erhalten.



Analog den Beispielen 2 und 3 lassen sich die folgenden Verbindungen herstellen:

Beispiel 4:

5-Hexyloxy-3,4-difluor-2-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin

Beispiel 5:

5-Octyloxy-3,4-difluor-2-(4-heptyl-phenyl)-pyridin

Beispiel 6:

5-Octyloxy-3,4-difluor-2-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin

Beispiel 7:

5-Octyloxy-3,4-difluor-2-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin

- Beispiel 8:
5-Octyloxy-3,4-difluor-2-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 9:
5-Octyloxy-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin
- 5 Beispiel 10:
5-Octyloxy-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 11:
5-Octyloxy-3,4-difluor-2-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin
- Beispiel 12:
10 5-Octyloxy-3,4-difluor-2-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin
- Beispiel 13:
5-Octyloxy-3,4-difluor-2-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 14:
5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin
- 15 Beispiel 15:
5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4-heptyl-phenyl)-pyridin
- Beispiel 16:
5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 17:
20 5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 18:
5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 19:
5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin
- 25 Beispiel 20:
5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 21:
5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin
- Beispiel 22:
30 5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin
- Beispiel 23:
5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 24:
5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin
- 35 Beispiel 25:
5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4-heptyl-phenyl)-pyridin
- Beispiel 26:
5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 27:
40 5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 28:
5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 29:
5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-nonyloxy-phenyl)-pyridin
- 45 Beispiel 30:
5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 31:
5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin
- Beispiel 32:
50 5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(9-dimethylsila)tetradecyloxy-phenyl)-pyridin
- Beispiel 33:
5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 34:
5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin
- 55 Beispiel 35:
5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4-heptyl-phenyl)-pyridin
- Beispiel 36:
5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 37:
60 5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4-(9-cyclopropylnonyl-phenyl)-pyridin
- Beispiel 38:
5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 39:
5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-nonyloxy-phenyl)-pyridin
- 65 Beispiel 40:
5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 41:
5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin

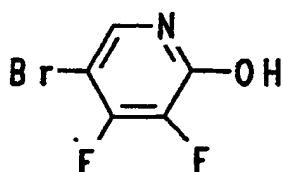
Beispiel 42:	
5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin	
Beispiel 43:	
5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 44:	5
5-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin	
Beispiel 45:	
5-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4-heptyl-phenyl)-pyridin	
Beispiel 46:	
5-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin	10
Beispiel 47:	
5-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 48:	
5-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 49:	15
5-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 50:	
5-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 51:	
5-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin	20
Beispiel 52:	
5-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin	
Beispiel 53:	
5-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 54:	25
5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin	
Beispiel 55:	
5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4-heptyl-phenyl)-pyridin	
Beispiel 56:	
5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin	30
Beispiel 57:	
5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 58:	
5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 59:	35
5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 60:	
5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 61:	
5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin	40
Beispiel 62:	
5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin	
Beispiel 63:	
5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 64:	45
5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin	
Beispiel 65:	
5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4-heptyl-phenyl)-pyridin	
Beispiel 66:	
5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin	50
Beispiel 67:	
5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 68:	
5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 69:	55
5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 70:	
5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 71:	
5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin	60
Beispiel 72:	
5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin	
Beispiel 73:	
5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 74:	65
5-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-2-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin	
Beispiel 75:	
5-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-2-(4-heptyl-phenyl)-pyridin	

- Beispiel 76:
5-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-2-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 77:
5-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-2-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin
- 5 Beispiel 78:
5-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-2-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 79:
5-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 80:
10 5-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 81:
5-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-2-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin
- Beispiel 82:
5-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-2-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin
- 15 Beispiel 83:
5-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-2-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 84:
5-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin
- Beispiel 85:
20 5-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4-heptyl-phenyl)-pyridin
- Beispiel 86:
5-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 87:
5-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin
- 25 Beispiel 88:
5-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 89:
5-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 90:
30 5-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 91:
5-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin
- Beispiel 92:
5-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin
- 35 Beispiel 93:
5-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 94:
5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin
- Beispiel 95:
40 5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4-heptyl-phenyl)-pyridin
- Beispiel 96:
5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 97:
5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin
- 45 Beispiel 98:
5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 99:
5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 100:
50 5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 101:
5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin
- Beispiel 102:
5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin
- 55 Beispiel 103:
5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin

Beispiel 104

60 3,4-Difluor-2-hexyloxy-5-(4-octyloxyphenyl)pyridin

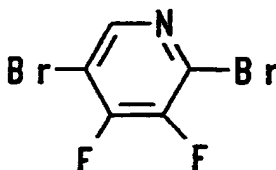
Zu 73,4 g (560 mmol) 3,4-Difluor-2-hydroxypyridin in 700 ml Dimethylformamid werden bei 0°C 32,0 ml (620,0 mmol) Brom getropft. Nach zweistündigem Nachrühren bei Raumtemperatur werden 800 ml Wasser zugegeben und 78 g Na₂SO₃ in 350 ml Wasser zugetropft. Anschließend wird dreimal mit je 400 ml Dichlormethan extrahiert, die organisch Phas über Na₂SO₄ getrocknet und zur Trockene eingengt. Es werden 86,5 g 5-Brom-3,4-difluor-2-hydroxypyridin erhalten.



5

105 g (500,0 mmol) 5-Brom-3,4-difluor-2-hydroxypyridin werden in 500 ml Phosphortribromid 6 h bei 150°C gerührt. Anschließend wird auf Eiswasser gegossen, 2 h gerührt, dreimal mit Dichlormethan extrahiert, die organische Phase mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und zur Trockne eingeengt. Nach chromatographischer Reinigung (Kieselgel/Dichlormethan) werden 77,3 g 2,5-Dibrom-3,4-difluorpyridin erhalten.

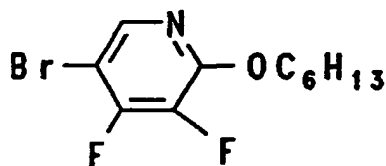
15



20

Lithiumhexanolat (das zuvor aus 10,21 g (100,00 mmol) 1-Hexanol und 69 ml (110,00 mmol) einer 1,6 molaren n-Butyllithiumlösung in n-Hexan in 40 ml Tetrahydrofuran bei 0°C hergestellt wurde) und 27,29 g (100,00 mmol) 2,5-Dibrom-3,4-difluorpyridin werden in 40 ml Tetrahydrofuran 6–8 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird zwischen wäßrigen Natriumchloridlösung und Ether verteilt, die Etherphase zweimal mit wäßriger Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Nach chromatographischer Reinigung (Kieselgel/Hexan: Ethylacetat 9 : 1) werden 21 g (54,8 mmol) 5-Brom-3,4-difluor-2-hexyloxy-pyridin erhalten.

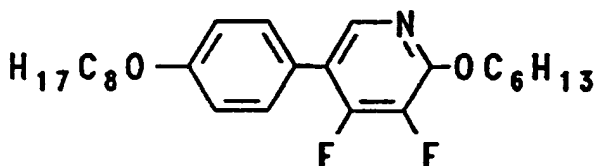
30



35

3,22 g (10 mmol) 5-Brom-3,4-difluor-2-hexyloxy-pyridin, 2,50 g (10 mmol) 4-Octyloxybenzylboronsäure, 0,12 g (0,11 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) und 2,12 g (20 mmol) Natriumcarbonat werden in 90 ml Toluol, 60 ml Ethanol und 30 ml Wasser 3 h auf 80°C erhitzt. Anschließend wird zwischen wäßriger Natriumchloridlösung und Ether verteilt, die organische Phase mit wäßriger Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, eingeengt und chromatographisch gereinigt (Kieselgel/Hexan: Ethylacetat 9 : 1). Es werden 2,8 g 3,4-Difluor-2-hexyloxy-5-(4-octyloxyphenyl)pyridin erhalten.

45



50

Analog lassen sich die folgenden Verbindungen herstellen:

55

Beispiel 105:

2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin

Beispiel 106:

2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin

Beispiel 107:

2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin

60

Beispiel 108:

2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropyl-nonyl)-phenyl)-pyridin

Beispiel 109:

2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin

65

Beispiel 110:

2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin

Beispiel 111:

- 2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin
Beispiel 112:
2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin
Beispiel 113:
5 2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin
Beispiel 114:
2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin
Beispiel 115:
2-Heptyl-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin
10 Beispiel 116:
2-Heptyl-3,4-difluor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin
Beispiel 117:
2-Heptyl-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin
Beispiel 118:
15 2-Heptyl-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin
Beispiel 119:
2-Heptyl-3,4-difluor-5-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin
Beispiel 120:
2-Heptyl-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin
20 Beispiel 121:
2-Heptyl-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin
Beispiel 122:
2-Heptyl-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin
Beispiel 123:
25 2-Heptyl-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin
Beispiel 124:
2-Heptyl-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin
Beispiel 125:
2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin
30 Beispiel 126:
2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin
Beispiel 127:
2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin
Beispiel 128:
35 2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin
Beispiel 129:
2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin
Beispiel 130:
2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin
40 Beispiel 131:
2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin
Beispiel 132:
2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin
Beispiel 133:
45 2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin
Beispiel 134:
2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin
Beispiel 135:
2-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin
50 Beispiel 136:
2-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin
Beispiel 137:
2-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin
Beispiel 138:
55 2-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin
Beispiel 139:
2-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-5-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin
Beispiel 140:
2-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin
60 Beispiel 141:
2-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin
Beispiel 142:
2-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin
Beispiel 143:
65 2-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin
Beispiel 144:
2-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin
Beispiel 145:

2-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin

Beispiel 146:

2-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin

Beispiel 147:

2-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin

5

Beispiel 148:

2-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin

Beispiel 149:

2-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin

Beispiel 150:

10

2-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin

Beispiel 151:

2-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin

Beispiel 152:

→ ✓ 2-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin

15

Beispiel 153:

2-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin

Beispiel 154:

2-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin

Beispiel 155:

20

2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin

Beispiel 156:

2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin

Beispiel 157:

2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin

25

Beispiel 158:

2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin

Beispiel 159:

2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin

Beispiel 160:

30

2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin

Beispiel 161:

2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin

Beispiel 162:

2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin

35

Beispiel 163:

2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin

Beispiel 164:

2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin

Beispiel 165:

40

2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin

Beispiel 166:

2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin

Beispiel 167:

2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin

45

Beispiel 168:

2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin

Beispiel 169:

2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin

Beispiel 170:

50

2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin

Beispiel 171:

2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin

Beispiel 172:

2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin

55

Beispiel 173:

2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin

Beispiel 174:

2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin

Beispiel 175:

60

2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin

Beispiel 176:

2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin

Beispiel 177:

2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin

65

Beispiel 178:

2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin

Beispiel 179:

2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4-(p rfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin

Beispiel 180:

2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin

Beispiel 181:

5 2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin

Beispiel 182:

2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-ph nyl)-pyridin

Beispiel 183:

2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin

10 Beispiel 184:

2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin

Beispiel 185:

2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin

Beispiel 186:

15 2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin

Beispiel 187:

2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin

Beispiel 188:

2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin

20 Beispiel 189:

2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin

Beispiel 190:

2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin

Beispiel 191:

25 2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin

Beispiel 192:

2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin

Beispiel 193:

2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetra-decyl-phenyl)-pyridin

30 Beispiel 194:

2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin

Beispiel 195:

2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin

Beispiel 196:

35 2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin

Beispiel 197:

2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin

Beispiel 198:

2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin

40 Beispiel 199:

2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin

Beispiel 200:

2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin

Beispiel 201:

45 2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin

Beispiel 202:

2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin

Beispiel 203:

2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin

50 Beispiel 204:

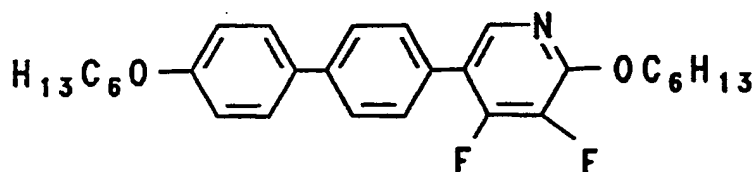
2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin

Beispiel 205

55 3,4-Difluor-2,5-di-(4-hexyloxyphenyl)pyridin

3,98 g (10 mmol) 5-Brom-3,4-difluor-2-(4-hexyloxyphenyl)pyridin, 2,50 g (10 mmol) 4-Hexyloxybenzoboronsäure, 0,13 g (0,12 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und 2,25 g (22 mmol) Natriumcarbonat werden in 100 ml Toluol, 70 ml Ethanol und 40 ml Wasser 3 h auf 80°C erhitzt. Anschließend wird zwischen wäßriger Natriumchloridlösung und Ether verteilt, die organische Phase mit wäßriger Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, eingeengt und chromatographisch gereinigt (Kieselgel/Dichlormethan). Es werden 3,63 g 3,4-Difluor-2,5-di-(4-hexyloxyphenyl)pyridin erhalten.

65



5

- Beispiel 206:
2-(4-Octyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin 10
- Beispiel 207:
2-(4-Octyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin
- Beispiel 208:
2-(4-Octyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 209:
2-(4-Octyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin 15
- Beispiel 210:
2-(4-Octyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 211:
2-(4-Octyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin 20
- Beispiel 212:
2-(4-Octyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 213:
2-(4-Octyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin
- Beispiel 214:
2-(4-Octyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin 25
- Beispiel 215:
2-(4-Octyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 216:
2-(4-Heptyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin 30
- Beispiel 217:
2-(4-Heptyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin
- Beispiel 218:
2-(4-Heptyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 219:
2-(4-Heptyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin 35
- Beispiel 220:
2-(4-Heptyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 221:
2-(4-Heptyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin 40
- Beispiel 222:
2-(4-Heptyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 223:
2-(4-Heptyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin
- Beispiel 224:
2-(4-Heptyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin 45
- Beispiel 225:
2-(4-Heptyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 226:
2-(4-(6-Cyclopropylhexyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin 50
- Beispiel 227:
2-(4-(6-Cyclopropylhexyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin
- Beispiel 228:
2-(4-(6-Cyclopropylhexyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 229:
2-(4-(6-Cyclopropylhexyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin 55
- Beispiel 230:
2-(4-(6-Cyclopropylhexyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 231:
2-(4-(6-Cyclopropylhexyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin 60
- Beispiel 232:
2-(4-(6-Cyclopropylhexyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 233:
2-(4-(6-Cyclopropylhexyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin
- Beispiel 234:
2-(4-(6-Cyclopropylhexyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin 65
- Beispiel 235:
2-(4-(6-Cycl propylhexyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin

- Beispiel 236:
2-(4-(9-Cyclopropylnonyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin
- Beispiel 237:
2-(4-(9-Cyclopropylnonyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin
- 5 Beispiel 238:
2-(4-(9-Cyclopropylnonyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 239:
2-(4-(9-Cyclopropylnonyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 240:
10 2-(4-(9-Cyclopropylnonyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 241:
2-(4-(9-Cyclopropylnonyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 242:
2-(4-(9-Cyclopropylnonyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin
- 15 Beispiel 243:
2-(4-(9-Cyclopropylnonyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin
- Beispiel 244:
2-(4-(9-Cyclopropylnonyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin
- Beispiel 245:
20 2-(4-(9-Cyclopropylnonyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 246:
2-(4-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin
- Beispiel 247:
2-(4-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin
- 25 Beispiel 248:
2-(4-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 249:
2-(4-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 250:
30 2-(4-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 251:
2-(4-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 252:
2-(4-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin
- 35 Beispiel 253:
2-(4-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin
- Beispiel 254:
2-(4-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin
- Beispiel 255:
40 2-(4-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 256:
2-(4-(5-Oxa-nonyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin
- Beispiel 257:
2-(4-(5-Oxa-nonyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin
- 45 Beispiel 258:
2-(4-(5-Oxa-nonyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 259:
2-(4-(5-Oxa-nonyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 260:
50 2-(4-(5-Oxa-nonyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 261:
2-(4-(5-Oxa-nonyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 262:
2-(4-(5-Oxa-nonyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin
- 55 Beispiel 263:
2-(4-(5-Oxa-nonyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin
- Beispiel 264:
2-(4-(5-Oxa-nonyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin
- Beispiel 265:
60 2-(4-(5-Oxa-nonyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 266:
2-(4-(5-Oxa-undecyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin
- Beispiel 267:
2-(4-(5-Oxa-undecyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin
- 65 Beispiel 268:
2-(4-(5-Oxa-undecyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 269:
2-(4-(5-Oxa-undecyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin

Beispiel 270:	
2-(4-(5-Oxa-undecyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 271:	
2-(4-(5-Oxa-undecyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 272:	5
2-(4-(5-Oxa-undecyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 273:	
2-(4-(5-Oxa-undecyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin	
Beispiel 274:	
2-(4-(5-Oxa-undecyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin	10
Beispiel 275:	
2-(4-(5-Oxa-undecyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 276:	
2-(4-(6-Dimethylsila)decyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin	
Beispiel 277:	15
2-(4-(6-Dimethylsila)decyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin	
Beispiel 278:	
2-(4-(6-Dimethylsila)decyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 279:	
2-(4-(6-Dimethylsila)decyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin	20
Beispiel 280:	
2-(4-(6-Dimethylsila)decyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 281:	
2-(4-(6-Dimethylsila)decyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 282:	25
2-(4-(6-Dimethylsila)decyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 283:	
2-(4-(6-Dimethylsila)decyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin	
Beispiel 284:	
2-(4-(6-Dimethylsila)decyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin	30
Beispiel 285:	
2-(4-(6-Dimethylsila)decyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 286:	
2-(4-(9-Dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin	
Beispiel 287:	35
2-(4-(9-Dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin	
Beispiel 288:	
2-(4-(9-Dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 289:	
2-(4-(9-Dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin	40
Beispiel 290:	
2-(4-(9-Dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 291:	
2-(4-(9-Dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 292:	45
2-(4-(9-Dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 293:	
2-(4-(9-Dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin	
Beispiel 294:	
2-(4-(9-Dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin	50
Beispiel 295:	
2-(4-(9-Dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 296:	
2-(4-(1-Hexansäureester)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin	
Beispiel 297:	55
2-(4-(1-Hexansäureester)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin	
Beispiel 298:	
2-(4-(1-Hexansäureester)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 299:	
2-(4-(1-Hexansäureester)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin	60
Beispiel 300:	
2-(4-(1-Hexansäureester)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 301:	
2-(4-(1-Hexansäureester)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 302:	65
2-(4-(1-Hexansäureester)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 303:	
2-(4-(1-Hexansäureester)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin	

Beispiel 304:

2-(4-(1-Hexansäureester)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin

Beispiel 305:

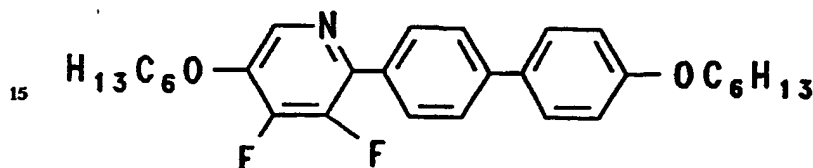
2-(4-(1-Hexansäureester)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin

5

Beispiel 306

5-Hexyloxy-3,4-difluor-2-(4'-hexyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin

10 Darstellung analog Beispiel 1:



20 Ebenso lassen sich folgende Beispiele darstellen:

Beispiel 307:

5-Octyloxy-3,4-difluor-2-(4'-octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 308:

25 5-Octyloxy-3,4-difluor-2-(4'-heptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 309:

5-Octyloxy-3,4-difluor-2-(4'-(6-cyclopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 310:

5-Octyloxy-3,4-difluor-2-(4'-(9-cyclopropylnonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin

30 Beispiel 311:

5-Octyloxy-3,4-difluor-2-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 312:

5-Octyloxy-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 313:

35 5-Octyloxy-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 314:

5-Octyloxy-3,4-difluor-2-(4'-(6-dimethylsila)decyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 315:

5-Octyloxy-3,4-difluor-2-(4'-(9-dimethylsila)tetradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin

40 Beispiel 316:

5-Octyloxy-3,4-difluor-2-(4'-(1-hexansäureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 317:

5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4'-octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 318:

45 5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4'-heptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 319:

5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4'-(6-cyclopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 320:

5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4'-(9-cyclopropylnonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin

50 Beispiel 321:

5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 322:

5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 323:

55 5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 324:

5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4'-(6-dimethylsila)decyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 325:

5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4'-(9-dimethylsila)tetradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin

60 Beispiel 326:

5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4'-(1-hexansäureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 327:

5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 328:

65 5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-heptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 329:

5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(6-cyclopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 330:

5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(9-cyclopropylnonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 331:	
5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 332:	
5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	5
Beispiel 333:	
5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 334:	
5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(6-dimethylsila)decyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 335:	10
5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(9-dimethylsila)tetradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 336:	
5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(1-hexansäureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 337:	
5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4'-octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin	15
Beispiel 338:	
5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4'-heptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 339:	
5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4'-(6-cyclopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 340:	20
5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4'-(9-cyclopropylnonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 341:	
5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 342:	
5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	25
Beispiel 343:	
5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 344:	
5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4'-(6-dimethylsila)decyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 345:	30
5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4'-(9-dimethylsila)tetradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 346:	
5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4'-(1-hexansäureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 347:	
5-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin	35
Beispiel 348:	
5-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-heptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 349:	
5-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(6-cyclopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 350:	40
5-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(9-cyclopropylnonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 351:	
5-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 352:	
5-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	45
Beispiel 353:	
5-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 354:	
→ 5-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(6-dimethylsila)decyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 355:	50
→ 5-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(9-dimethylsila)tetradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 356:	
5-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(1-hexansäureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 357:	
5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin	55
Beispiel 358:	
5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-heptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 359:	
5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(6-cyclopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 360:	60
5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(9-cyclopropylnonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 361:	
5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 362:	
5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	65
Beispiel 363:	
5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 364:	

5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(6-dimethylsilyl)decyl xy-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 365:

5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(9-dimethylsilyl)tetradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 366:

5 5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(1-hexansäureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 367:

5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4'-(8-octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 368:

5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4'-(8-heptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin

10 Beispiel 369:

5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4'-(6-cyclopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 370:

5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4'-(9-cyclopropylnonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 371:

15 5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 372:

5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 373:

5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin

20 Beispiel 374:

5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4'-(6-dimethylsilyl)decyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 375:

5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4'-(9-dimethylsilyl)tetradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 376:

25 5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4'-(1-hexansäureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 377:

5-(6-Dimethylsilyl)decyloxy-3,4-difluor-2-(4'-(8-octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 378:

5-(6-Dimethylsilyl)decyloxy-3,4-difluor-2-(4'-(8-heptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin

30 Beispiel 379:

5-(6-Dimethylsilyl)decyloxy-3,4-difluor-2-(4'-(6-cyclopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 380:

5-(6-Dimethylsilyl)decyloxy-3,4-difluor-2-(4'-(9-cyclopropylnonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 381:

→ 35 5-(6-Dimethylsilyl)decyloxy-3,4-difluor-2-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 382:

5-(6-Dimethylsilyl)decyloxy-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 383:

5-(6-Dimethylsilyl)decyloxy-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin

40 Beispiel 384:

5-(6-Dimethylsilyl)decyloxy-3,4-difluor-2-(4'-(6-dimethylsilyl)decyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 385:

5-(6-Dimethylsilyl)decyloxy-3,4-difluor-2-(4'-(9-dimethylsilyl)tetradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 386:

45 5-(6-Dimethylsilyl)decyloxy-3,4-difluor-2-(4'-(1-hexansäureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 387:

5-(9-Dimethylsilyl)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4'-(8-octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 388:

5-(9-Dimethylsilyl)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4'-(8-heptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin

50 Beispiel 389:

5-(9-Dimethylsilyl)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4'-(6-cyclopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 390:

5-(9-Dimethylsilyl)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4'-(9-cyclopropylnonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 391:

→ 55 5-(9-Dimethylsilyl)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 392:

5-(9-Dimethylsilyl)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 393:

5-(9-Dimethylsilyl)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin

60 Beispiel 394:

5-(9-Dimethylsilyl)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4'-(6-dimethylsilyl)decyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 395:

5-(9-Dimethylsilyl)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4'-(9-dimethylsilyl)tetradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 396:

65 5-(9-Dimethylsilyl)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4'-(1-hexansäureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 397:

5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4'-(8-octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 398:

5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4'-heptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 399:

5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4'-(6-cyclopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 400:

5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4'-(9-cyclopropylnonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin

5

Beispiel 401:

5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 402:

5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin

10

Beispiel 403:

5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 404:

5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4'-(6-dimethylsila)decyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 405:

5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4'-(9-dimethylsila)tetradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin

15

Beispiel 406:

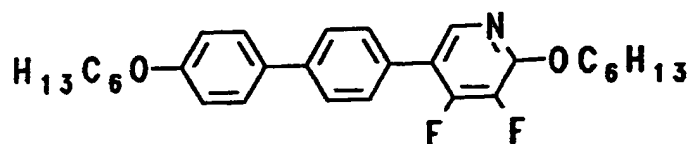
5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4'-(1-hexansäureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 407:

2-Hexyloxy-3,4-difluor-5-(4-hexyloxybiphenyl-4-yl)-pyridin

20

Analog Beispiel 104 läßt sich 2-Hexyloxy-3,4-difluor-5-(4-hexyloxybiphenyl-4-yl)-pyridin herstellen:



25

Ebenso können auf diese Weise hergestellt werden:

30

Beispiel 408:

2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4'-octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 409:

2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4'-heptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin

35

Beispiel 410:

2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4'-(6-cyclopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 411:

2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4'-(9-cyclopropylnonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 412:

2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin

40

Beispiel 413:

2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 414:

2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin

45

Beispiel 415:

2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4'-(6-dimethylsila)decyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 416:

2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4'-(9-dimethylsila)tetradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin

50

Beispiel 417:

2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4'-(1-hexansäureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 418:

2-Heptyl-3,4-difluor-5-(4'-(octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 419:

2-Heptyl-3,4-difluor-5-(4'-heptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin

55

Beispiel 420:

2-Heptyl-3,4-difluor-5-(4'-(6-cyclopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 421:

2-Heptyl-3,4-difluor-5-(4'-(9-cyclopropylnonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 422:

2-Heptyl-3,4-difluor-5-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin

60

Beispiel 423:

2-Heptyl-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 424:

2-Heptyl-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin

65

Beispiel 425:

2-Heptyl-3,4-difluor-5-(4'-(6-dimethylsila)decyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 426:

- 2-H ptyl-3,4-difluor-5-(4'-(9-dimethylsila)tridecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin
Beispiel 427:
2-H ptyl-3,4-difluor-5-(4'-(1-hexansäureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin
Beispiel 428:
- 5 2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin
Beispiel 429:
2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-h ptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin
Beispiel 430:
2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(6-cyclopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin
Beispiel 431:
- 10 2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(9-cyclopropylnonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin
Beispiel 432:
2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin
Beispiel 433:
- 15 2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin
Beispiel 434:
2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin
Beispiel 435:
2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(6-dimethylsila)decyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin
Beispiel 436:
- 20 2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(9-dimethylsila)tetradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin
Beispiel 437:
2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(1-hexansäureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin
Beispiel 438:
- 25 2-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-5-(4'-octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin
Beispiel 439:
2-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-5-(4'-heptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin
Beispiel 440:
2-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-5-(4'-(6-cyclopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin
Beispiel 441:
- 30 2-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-5-(4'-(9-cyclopropylnonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin
Beispiel 442:
2-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-5-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin
Beispiel 443:
- 35 2-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin
Beispiel 444:
2-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin
Beispiel 445:
2-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-5-(4'-(6-dimethylsila)decyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin
Beispiel 446:
- 40 2-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-5-(4'-(9-dimethylsila)tetradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin
Beispiel 447:
2-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-5-(4'-(1-hexansäureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin
Beispiel 448:
- 45 2-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin
Beispiel 449:
2-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-heptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin
Beispiel 450:
2-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(6-cyclopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin
Beispiel 451:
- 50 2-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(9-cyclopropylnonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin
Beispiel 452:
2-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin
Beispiel 453:
- 55 2-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin
Beispiel 454:
2-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin
Beispiel 455:
2-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(6-dimethylsila)decyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin
Beispiel 456:
- 60 2-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(9-dimethylsila)tetradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin
Beispiel 457:
2-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(1-hexansäureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin
Beispiel 458:
- 65 2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin
Beispiel 459:
2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-h ptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin
Beispiel 460:

2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(6-cyclopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 461:	
2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(9-cyclopropylnonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 462:	
2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	5
Beispiel 463:	
2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(6-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 464:	
2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin	10
Beispiel 465:	
2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(6-dimethylsila)decyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 466:	
2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(9-dimethylsila)tetradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 467:	
2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(1-hexansäureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin	15
Beispiel 468:	
2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4'-octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 469:	
2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4'-heptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin	20
Beispiel 470:	
2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4'-(6-cyclopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 471:	
2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4'-(9-cyclopropylnonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 472:	
2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	25
Beispiel 473:	
2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 474:	
2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin	30
Beispiel 475:	
2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4'-(6-dimethylsila)decyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 476:	
2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4'-(9-dimethylsila)tetradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 477:	
2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4'-(1-hexansäureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin	35
Beispiel 478:	
2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4'-octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 479:	
2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4'-heptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin	40
Beispiel 480:	
2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4'-(6-cyclopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 481:	
2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4'-(9-cyclopropylnonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 482:	
2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	45
Beispiel 483:	
2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 484:	
2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin	50
Beispiel 485:	
2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4'-(6-dimethylsila)decyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 486:	
2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4'-(9-dimethylsila)tetradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 487:	
2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4'-(1-hexansäureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin	55
Beispiel 488:	
2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4'-octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 489:	
2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4'-heptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin	60
Beispiel 490:	
2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4'-(6-cyclopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 491:	
2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4'-(9-cyclopropylnonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 492:	
2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	65
Beispiel 493:	
2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 494:	

2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 495:

2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4'-(6-dimethylsila)decyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 496:

5 2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4'-(9-dimethylsila)tetradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 497:

2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4'-(1-hexansäureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 498:

2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4'-octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin

10 Beispiel 499:

2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4'-heptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 500:

2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4'-(6-cyclopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 501:

15 2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4'-(9-cyclopropylnonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 502:

2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 503:

2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin

20 Beispiel 504:

2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 505:

2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4'-(6-dimethylsila)decyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 506:

25 2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4'-(9-dimethylsila)tetradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 507:

2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4'-(1-hexansäureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin

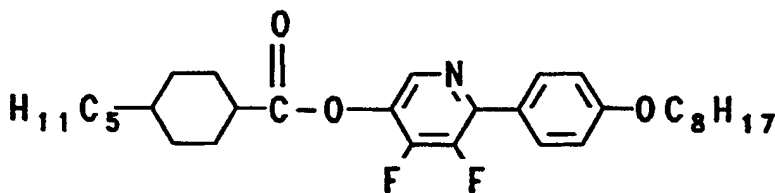
Beispiel 508:

trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-[3,4-difluor-2-(4-octyloxyphenyl)pyridin-5-yl]ester

30

0,3 g (0,9 mmol) 3,4-Difluor-5-hydroxy-2-(4-octyloxyphenyl)pyridin, 0,19 g (0,9 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid, 0,16 g (0,9 mmol) trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure und 0,01 g 4-(N,N-Dimethylamino)pyridin werden in 10 ml Dichlormethan 18 h bei Raumtemperatur geführt. Nach Filtration, Einengen zur Trockene, chromatographischer Reinigung (Kieselgel/Hexan: Ethylacetat 8 : 2) und Umkristallisation aus Acetonitril werden 0,18 g trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-[3,4-difluor-2-(4-octyloxyphenyl)pyridin-5-yl]ester erhalten.

35



45

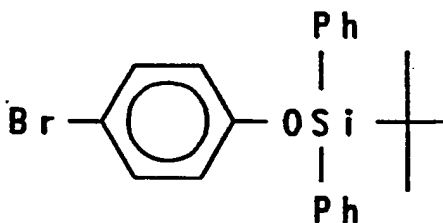
Beispiel 509

trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-[4-(3,4-difluor-5-octylpyridin-2-yl)phenyl]ester

50

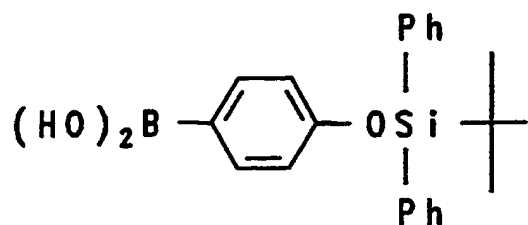
Zu 35,24 g (130,0 mmol) tert-Butyl-chlor-diphenylsilan und 11,25 g (65,0 mmol) 4-Bromphenol in 150 ml Dimethylformamid werden bei Raumtemperatur 11,06 g (162,5 mmol) Imidazol in 30 ml Dimethylformamid getropft. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch auf 11,5 gew.-%ige wäßrige Natriumhydrogencarbonatlösung gegossen, zweimal mit 400 ml Dichlormethan extrahiert, die organische Phase mit wäßriger Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und zur Trockene eingengt. Nach chromatographischer Reinigung (Kieselgel/Hexan: Ethylacetat 8 : 2) werden 23,40 g 4-Bromphenyl-tert-butyl-diphenylsilylether erhalten.

55

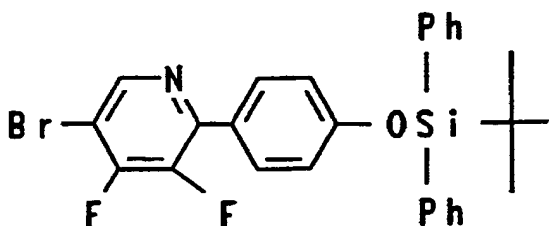


65

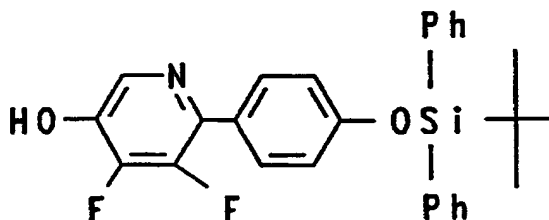
Analog Beispi 11 wird aus 4-Bromphenyl-tert-butyl-diphenylsilylether die 4-tert.-Butyl-diphenylsilyloxybenzolboronsäure hergestellt.



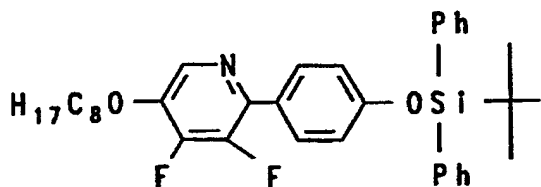
Analog Beispiel 1 wird aus 2,5-Dibrom-3,4-difluorpyridin und 4-tert.-Butyldiphenylsilyloxybenzolboronsäure das 5-Brom-2-(4-tert.-butyldiphenylsilyloxyphenyl)-3,4-difluorpyridin hergestellt.



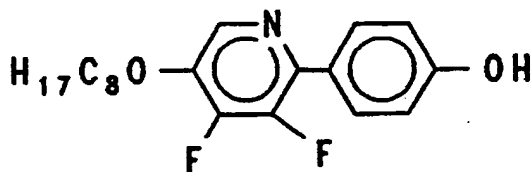
Analog Beispiel 2 wird aus 5-Brom-2-(4-tert.-butyl-diphenylsilyloxyphenyl)-3,4-difluorpyridin-2-(4-tert.-Butyl-diphenylsilyloxyphenyl)-3,4-difluor-5-hydroxypyridin hergestellt.



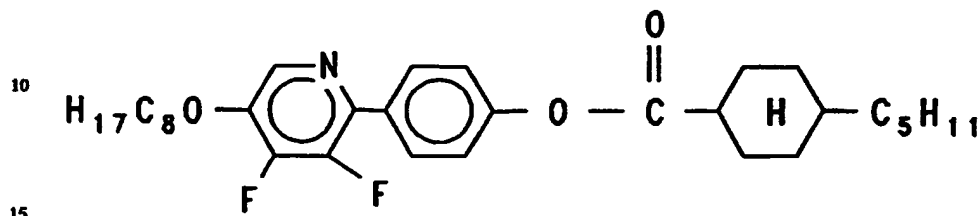
Analog Beispiel 2 wird aus 2-(4-tert.-Butyl-diphenylsilyloxyphenyl)-3,4-difluor-5-hydroxypyridin und Octanol 2-(tert.-Butyl-diphenylsilyloxyphenyl)-3,4-difluor-5-octyloxy-pyridin hergestellt.



4,58 g (8,00 mmol) 2-(4-tert.-Butyl-diphenylsilyloxyphenyl)-3,4-difluor-5-octyloxy-pyridin werden mit 16 ml einer 1-molaren Tetrabutylammoniumfluoridlösung in Tetrahydrofuran in 50 ml Tetrahydrofuran 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird mit wäßriger Natriumchloridlösung versetzt, mit Ether extrahiert, die Etherphase mit wäßriger Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, zur Trockene eingengt und chromatographisch (Kieselgel/Hexan: Ethylacetat 8 : 2) gereinigt. Es werden 2,23 g 3,4-Difluor-2-(4-hydroxyphenyl)-5-octyloxy-pyridin erhalten.



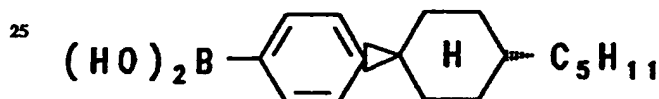
1,11 g (3,31 mmol) 3,4-Difluor-2-(4-hydroxyphenyl)-5-octyloxy-pyridin, 0,68 g (3,31 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid, 0,66 g (3,31 mmol) trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure und 0,02 g 4-(N,N-Dimethylamino)pyridin werden in 20 ml Dichlormethan 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration, Einengen zur Trockene, chromatographischer Reinigung (Kieselgel/Hexan: Essigester 8:2) und Umkristallisation aus n-Hexan werden 0,9 g trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-[4-(3,4-difluor-5-octylpyridin-2-yl)phenyl]ester erhalten.



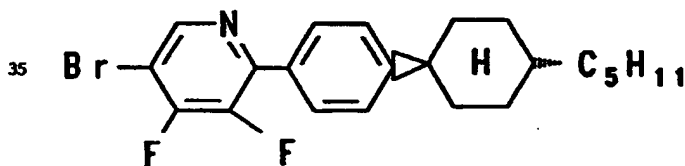
Beispiel 510

3,4-Difluor-5-octyloxy-2-[4-(trans-4-pentylcyclohexyl)phenyl]-pyridin

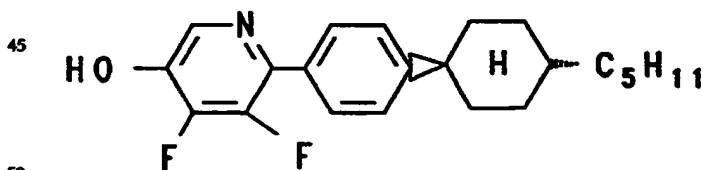
Analog Beispiel 1 wird aus 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)brombenzol 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)benzylboronsäure hergestellt.



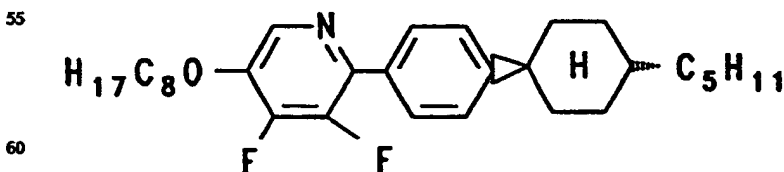
Analog Beispiel 1 wird aus 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)benzylboronsäure und 2,5-Dibrom-3,4-difluorpyridin das 5-Brom-3,4-difluor-2-[4-(trans-4-pentylcyclohexyl)phenyl]pyridin hergestellt.



Analog Beispiel 2 erhält man aus 5-Brom-3,4-difluor-2-[4-(trans-4-pentylcyclohexyl)phenyl]pyridin 3,4-Difluor-5-hydroxy-2-[4-(trans-4-pentylcyclohexyl)phenyl]pyridin.



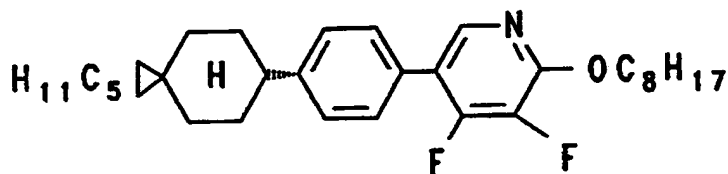
Analog Beispiel 2 wird aus Octanol und 3,4-difluor-5-hydroxy-2-[4-(trans-4-pentylcyclohexyl)phenyl]pyridin 3,4-Difluor-5-octyloxy-2-[4-(trans-4-pentylcyclohexyl)phenyl]pyridin erhalten.



Beispiel 511

3,4-Difluor-2-octyloxy-5-[4-(trans-4-pentylcyclohexyl)phenyl]pyridin

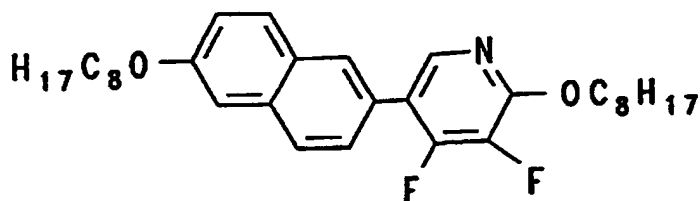
Die Herstellung erfolgt analog Beispiel 104.



Beispiel 512

3,4-Difluor-5-octyloxy-5-(6-octyloxynaphthalin-2-yl)-pyridin

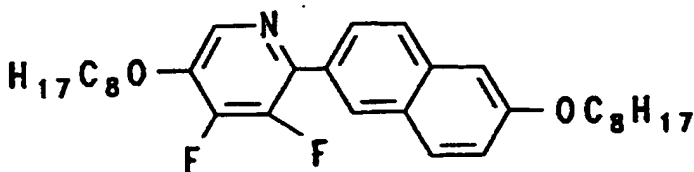
Die Herstellung erfolgt analog Beispiel 104.



Beispiel 513

3,4-Difluor-5-octyloxy-2-(6-octyloxynaphthalin-2-yl)pyridin

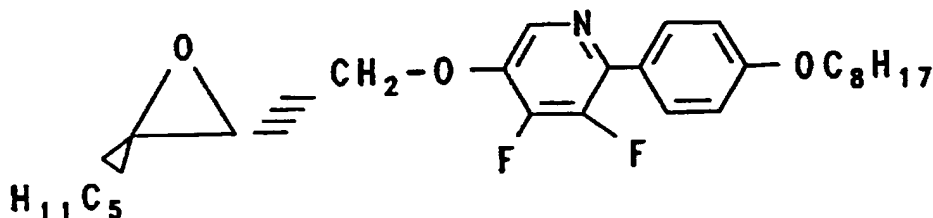
Die Herstellung erfolgt analog Beispiel 510.



Beispiel 514

[(2S,3S)-3-Pentyloxiran-2-yl]methyl-[3,4-difluor-2-(4-octyloxyphenyl)pyridin-5-yl]ether

Zu 0,67 g (2,55 mmol) Triphenylphosphin in 15 ml Tetrahydrofuran werden bei 0°C 0,44 g (2,55 mmol) Azodicarbonsäurediethylester getropft und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 0,57 g (1,70 mmol) 3,4-Difluor-5-hydroxy-2-(4-octyloxyphenyl)pyridin und 0,25 g (1,70 mmol) 2-[(2S,3S)-3-Pentyloxiran-yl]methanol zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 18 h bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand chromatographisch (Kieselgel/Hexan zu Ethylacetat 8 : 2) gereinigt. Die Umkristallisation aus Hexan zu Ethylacetat 8 : 2 ergibt 0,26 g [(2S,3S)-3-Pentyloxiran-2-yl]methyl-[3,4-difluor-2-(4-octyloxyphenyl)pyridin-5-yl]ether.

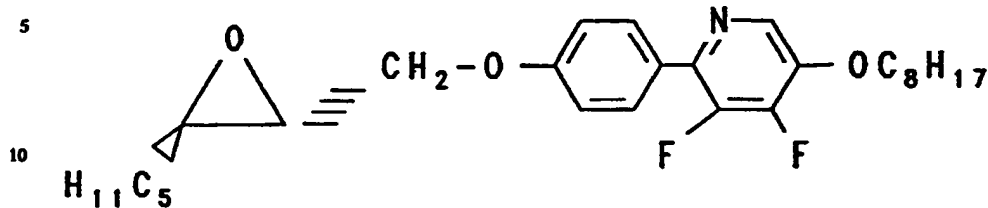


Beispiel 515

[(2S,3S)-3-Pentyloxiran-2-yl]methyl-[4-(3,4-difluor-5-octyloxy-2-pyridin-2-yl)phenyl]ether

Zu 1,37 g (5,25 mmol) Triphenylphosphin in 20 ml Tetrahydrofuran werden bei 0°C 0,91 g (5,25 mmol) Azodicarbonsäurediethylester getropft und 30 min bei 0°C gerührt. Anschließend werden 1,11 g (3,31 mmol) 3,4-difluor-2-(4-hydroxyphenyl)-5-octyloxy-2-pyridin und 0,75 g (5,25 mmol) 2-[(2S,3S)-3-Pentyloxiran-2-yl]methanol zugeben. Nach einer Reaktionszeit von 18 h bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abdestilliert und

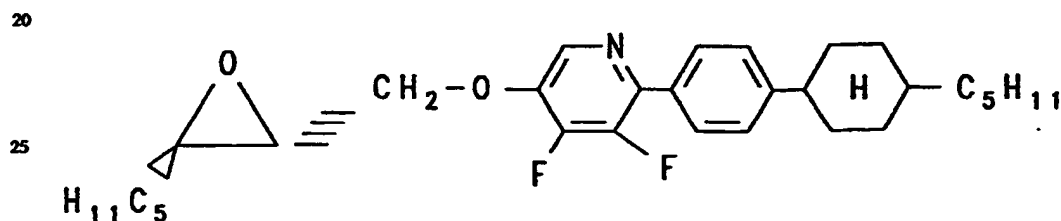
der Rückstand chromatographisch (Kieselgel/Hexan zu Essigester 8 : 2) gereinigt. Die Umkristallisation aus Hexan ergibt 0,8 g [(2S,3S)-3-Pentylloxiran-2-yl]methyl-[4-(3-fluor-5-octyloxy-pyridin-2-yl)phenyl]ether.



Beispiel 516

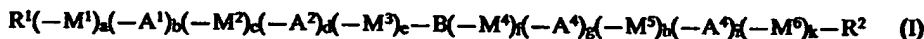
15 [(2S,3S)-3-Pentylloxiran-2-yl]methyl-[3,4-difluor-2-(4-(trans-4-pentylcyclohexyl)phenyl)pyridin-5-yl]ether

Die Herstellung erfolgt analog Beispiel 514.

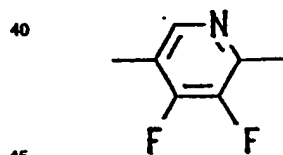


Patentansprüche

1. 3,4-Difluorpyridin-Derivat der Formel (I),



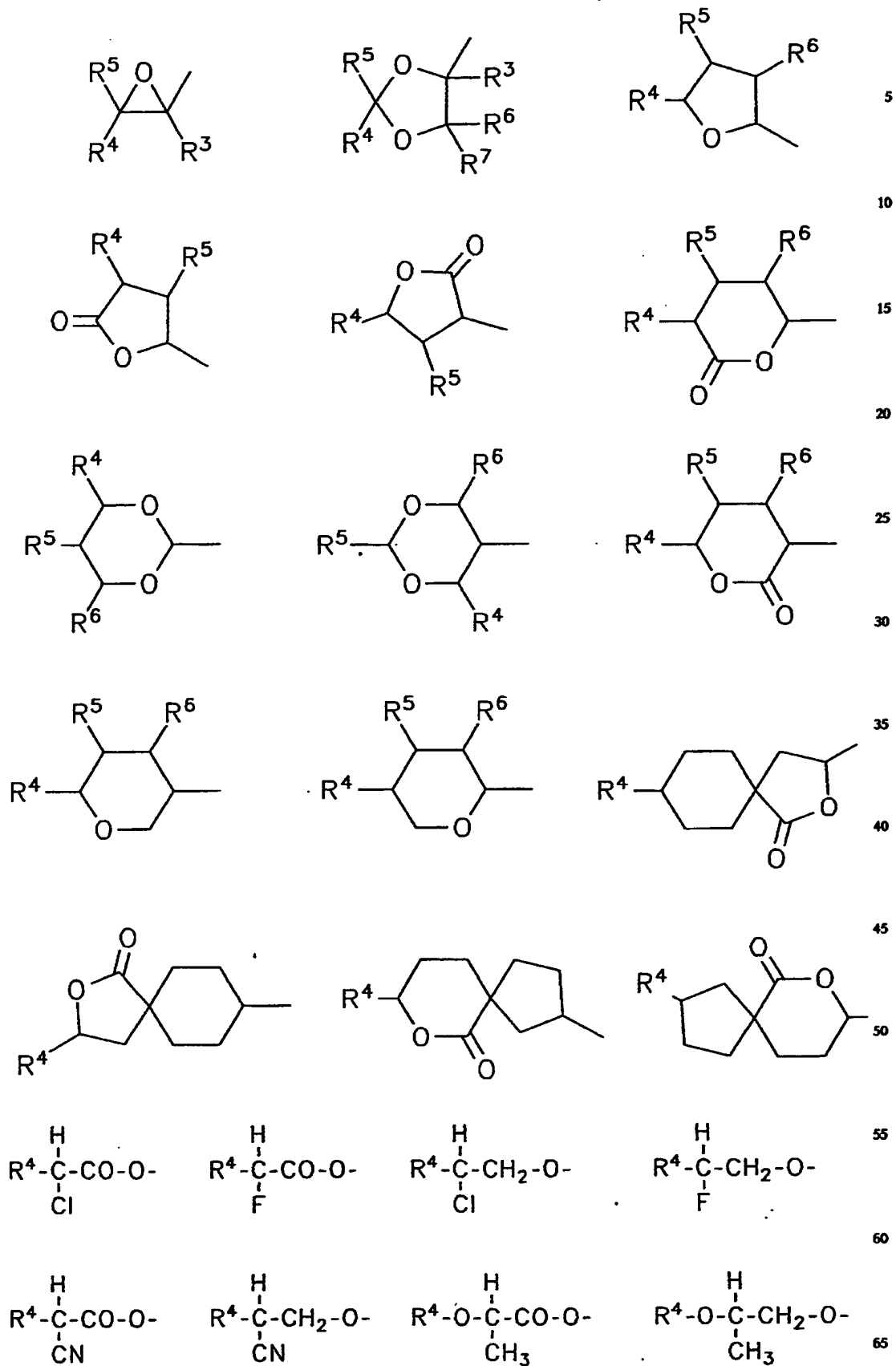
in der die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:
die Gruppe B ist



50 R^1, R^2 sind gleich oder verschieden Wasserstoff, $-\text{CN}$, $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{CF}_3$, $-\text{CHF}_2$, $-\text{CH}_2\text{F}$, $-\text{OCF}_3$, $-\text{OCHF}_2$, $-\text{OCH}_2\text{F}$ oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom), wobei auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch

$-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{CS}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, \triangle , $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$,

55 1,4-Phenylen, trans-1,4-Cyclohexylen oder trans-1,3-Cyclopentylen ersetzt sein können, mit der Maßgabe, daß Sauerstoffatome und Schwefelatome nicht unmittelbar miteinander gebunden sein dürfen, und/oder ein oder mehrere H-Atome des Alkylrestes durch $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{OR}^3$, $-\text{SCN}$, $-\text{OCN}$ oder $-\text{N}_3$ substituiert sein können, oder auch eine der nachfolgenden Gruppen (optisch aktiv oder racemisch):



R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ sind gleich oder verschieden Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter

Alkylrest mit 1–16 C-Atomen (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom), wobei auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch $-\text{O}-$ und/oder $-\text{CH}=\text{CH}-$ ersetzt sein können, mit der Maßgabe, daß Sauerstoffatome nicht unmittelbar mit inander gebunden sein dürfen, und/oder ein oder mehrere H-Atome des Alkylrestes durch $-\text{F}$ oder $-\text{Cl}$ substituiert sein können; R^4 und R^5 können zusammen auch $-(\text{CH}_2)_4-$ oder $-(\text{CH}_2)_3-$ sein, wenn sie an ein Oxiran-, Dioxolan-, Tetrahydrofuran-, Tetrahydropyran-, Butyrolacton- oder Valerolacton-System gebunden sind;

$\text{M}^1, \text{M}^2, \text{M}^3, \text{M}^4, \text{M}^5, \text{M}^6$ sind gleich oder verschieden $-\text{O}-, -\text{S}-, -\text{CO}-, -\text{CO}-\text{O}-, -\text{O}-\text{CO}-, -\text{O}-\text{CO}-\text{O}-, -\text{CO}-\text{S}-, -\text{S}-\text{CO}-, -\text{CS}-\text{O}-, -\text{O}-\text{CS}-, -\text{S}-\text{CS}-\text{S}-, -\text{O}-\text{CS}-\text{O}-, -\text{S}-\text{CO}-\text{S}-, -\text{CS}-, -\text{CH}_2-\text{O}-, -\text{O}-\text{CH}_2-, -\text{CH}_2-\text{S}-, -\text{S}-\text{CH}_2-, -\text{CH}=\text{CH}-, -\text{C}\equiv\text{C}-$ oder eine Einfachbindung;

$\text{A}^1, \text{A}^2, \text{A}^3, \text{A}^4$ sind gleich oder verschieden 1,4-Phenylen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyrazin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyridazin-3,6-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, bei dem ein oder zwei H-Atome durch CN und/oder CH_3 ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, 1,3-Dioxan-2,5-diyl, 1,3-Dithian-2,5-diyl, 1,3-Thiazol-2,4-diyl, wobei ein H-Atom durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein kann, 1,3-Thiazol-2,5-diyl, wobei ein H-Atom durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein kann, Thiophen-2,4-diyl, wobei ein H-Atom durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein kann, Thiophen-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Piperazin-1,4-diyl, Piperazin-2,5-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Bicyclo[2,2,2]octan-1,4-diyl, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können oder 1,3-Dioxaborinan-2,5-diyl oder die Gruppe B;

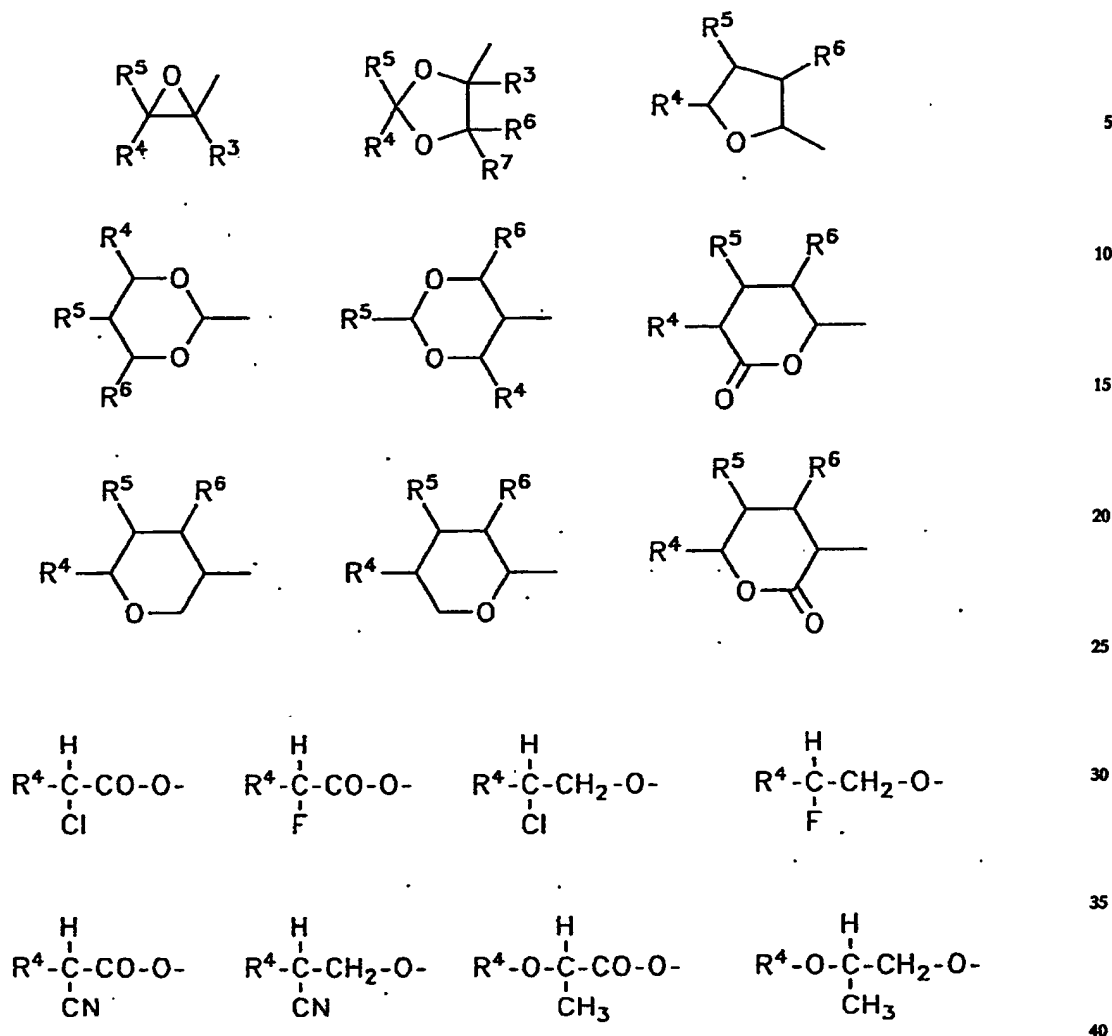
a, b, c, d, e, f, g, h, i, k sind Null oder Eins.

2. 3,4-difluorpyridin-Derivat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Symbole und Indizes in der Formel (I) folgende Bedeutungen haben:

R^1, R^2 sind gleich oder verschieden Wasserstoff, $-\text{CN}, -\text{F}, -\text{Cl}, -\text{CF}_3, -\text{CHF}_2, -\text{CH}_2\text{F}, -\text{OCF}_3, -\text{OCHF}_2, -\text{OCH}_2\text{F}$ oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen (mit oder ohne asymmetrische C-Atome), wobei auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch



oder trans-1,4-Cyclohexylen ersetzt sein können, mit der Maßgabe, daß Sauerstoffatome nicht unmittelbar miteinander gebunden sein dürfen, und/oder ein oder mehrere H-Atome des Alkylrestes durch $-\text{F}, -\text{Cl}, -\text{OR}^3, -\text{OCN}$ oder $-\text{N}_3$ substituiert sein können, oder eine der nachfolgenden Gruppen (optisch aktiv oder racemisch):



R^3, R^4, R^5, R^6, R^7 sind gleich oder verschieden Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1–16 C-Atomen (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom), wobei auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch $-O-$ und/oder $-CH=CH-$ ersetzt sein können, mit der Maßgabe, daß Sauerstoffatome nicht unmittelbar miteinander gebunden sein dürfen, und/oder ein oder mehrere H-Atome des Alkylrestes durch $-F$ oder $-Cl$ substituiert sein können; R^4 und R^5 können zusammen auch $-(CH_2)_4-$ oder $-(CH_2)_5-$ sein, wenn sie an ein Oxiran-, Dioxolan-, Tetrahydrofuran-, Tetrahydropyran-, Butyrolacton- oder Valerolacton-System gebunden sind;

$M^1, M^2, M^3, M^4, M^5, M^6$ sind gleich oder verschieden $-O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O-, -O-CS-O-, -CH_2-O-, -O-CH_2-, -CH=CH-, -C\equiv C-$ oder eine Einfachbindung;

A^1, A^2, A^3, A^4 sind gleich oder verschieden 1,4-Phenylen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyrazin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyridazin-3,6-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, bei dem ein oder zwei H-Atome durch CN und/oder CH_3 ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, 1,3-Dioxan-2,5-diyl, Thiophen-2,4-diyl, wobei ein H-Atom durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein kann, Thiophen-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Naphthalin-2,6-diyl, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können oder 1,3-Dioxaborinan-2,5-diyl oder die Gruppe B;

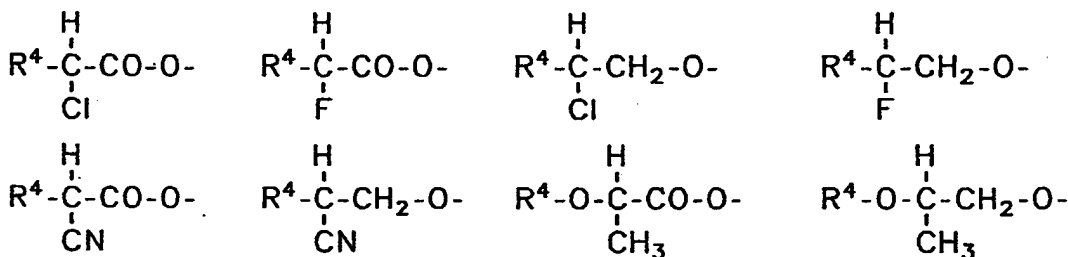
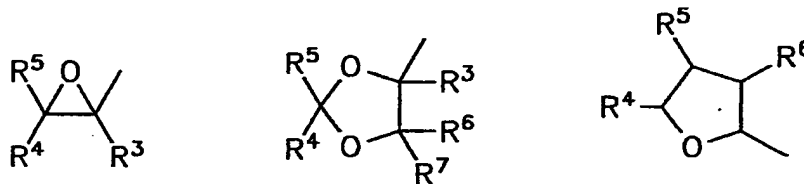
a, b, c, d, e, f, g, h, i, k sind Null oder Eins.

3. 3,4-Difluorpyridin-Derivate nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Symbole und Indizes in der Formel (I) folgende Bedeutungen haben:

R^1, R^2 sind gleich oder verschieden Wasserstoff, $-CN, -F, -Cl, -CF_3, -CHF_2, -CH_2F, -OCF_3, -OCHF_2, -OCH_2F$ oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom), wobei auch eine, zwei oder drei CH_2 -Gruppen durch

-O-, -CO-, -CH=CH-, \triangle , -Si(CH₃)₂-

oder trans-1,4-Cyclohexylen ersetzt sein können, mit der Maßgabe, daß Sauerstoffatome nicht unmittelbar miteinander gebunden sein dürfen, und/oder ein oder mehrere H-Atome des Alkylrestes durch -F, -Cl, oder -OR³ substituiert sein können, oder auch in der nachfolgenden Gruppen (optisch aktiv oder racemisch):



R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ sind gleich oder verschieden Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1–14 C-Atomen (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom), wobei auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch -O- und/oder -CH=CH- ersetzt sein können, mit der Maßgabe, daß Sauerstoffatome nicht unmittelbar miteinander gebunden sein dürfen, und/oder ein oder mehrere H-Atome des Alkylrestes durch -F oder -Cl substituiert sein können; R⁴ und R⁵ können zusammen auch -(CH₂)₄- oder -(CH₂)₅- sein, wenn sie an ein Oxiran- oder Dioxolan-System gebunden sind;

M¹, M², M³, M⁴, M⁵, M⁶ sind gleich oder verschieden -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O-, -CH₂-O-, -O-CH₂-, -CH=CH- oder eine Einfachbindung;

A¹, A², A³, A⁴ sind gleich oder verschieden 1,4-Phenylen, wobei ein, zwei oder drei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyrazin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyridazin-3,6-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, bei dem ein oder zwei H-Atome durch CN und/oder CH₃ ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können oder 1,3-Dioxaborinan-2,5-diyl;

a, b, c, d, e, f, g, h, i, k sind Null oder Eins.

4. Verwendung von 3,4-Difluorpyridin-Derivaten der Formel (I) nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 als Komponenten von Flüssigkristallmischungen.

5. Flüssigkristallmischung, enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (I) nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3.

6. Flüssigkristallmischung nach Anspruch 5, enthaltend 1 bis 8 Verbindungen der Formel (I).

7. Flüssigkristallmischung nach Anspruch 5 und/oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkristallmischung ferroelektrisch ist.

8. Flüssigkristallmischung nach Anspruch 5 und/oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkristallmischung nematisch ist.

9. Flüssigkristallmischung nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,1 bis 70 Mol-% an mindestens einer Verbindung der Formel (I) in Anspruch 1 enthält.

10. Schalt- und/oder Anzeigevorrichtung, enthaltend Trägerplatten, Elektroden, mindestens einen Polarisator, mindestens eine Orientierungsschicht sowie ein flüssigkristallines Medium, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssigkristalline Medium eine Flüssigkristallmischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 6 ist.